

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

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DA MISTURA TERNÁRIA DE
ÓXIDO Ni-Co-Sn PARA APLICAÇÕES EM CAPACITORES
ELETROQUÍMICOS

CARLOS SÉRGIO FERREIRA

MANAUS

2017

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

CARLOS SÉRGIO FERREIRA

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DA MISTURA TERNÁRIA DE
ÓXIDOS Ni-Co-Sn PARA APLICAÇÕES EM CAPACITORES
ELETROQUÍMICOS

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Amazonas, como requisito para obtenção do título de Doutor em Química, área de concentração em Físico-Química.

Orientador: **Prof. Dr. Leandro Aparecido Pocrifka**

MANAUS

2017

Ficha Catalográfica

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

F383s Ferreira, Carlos Sergio
Síntese e Caracterização da Mistura Ternária de Óxido Ni-Co-Sn
para Aplicações em Capacitores Eletroquímicos / Carlos Sergio
Ferreira. 2017
97 f.: 31 cm.

Orientador: Prof. Dr. Leandro Aparecido Pocrifka
Tese (Doutorado em Físico-Química) - Universidade Federal do
Amazonas.

1. Capacitores Eletroquímicos. 2. Óxido ternário. 3. Filmes finos.
4. Método dos Precursores Poliméricos. I. Pocrifka, Prof. Dr.
Leandro Aparecido II. Universidade Federal do Amazonas III. Título

CARLOS SÉRGIO FERREIRA

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DA MISTURA TERNÁRIA DE ÓXIDOS Ni-Co-Sn PARA APLICAÇÕES EM CAPACITORES ELETROQUÍMICOS

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Amazonas, como requisito para obtenção do título de Doutor em Química, área de concentração em Físico-Química.

Aprovado em 05/05/2017

BANCA EXAMINADORA:



Prof. Dr. Leandro Aparecido Pocrifka – Presidente



Prof.ª Dr.ª Neila de Almeida Braga – Membro UFAM



Prof. Dr. Adriano Cesar Rebelo – Membro UFAM/Eng. de Materiais



Prof. Dr. Marcos Marques da Silva Paula – Membro UFAM/Eng. de Materiais



Prof. Dr. Walter Ricardo Brito – Membro UFAM

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador Professor Dr. Leandro A. Pocrifka, pela oportunidade e ensinamentos ao longo desta caminhada;

Ao Professor Dr Raimundo R. Passos pelo primeiro contato e experiências compartilhadas;

Aos Professores da Pós-Graduação que participaram de uma forma ou de outra para o meu aprendizado;

Aos colegas de laboratório que convivi e troquei experiências;

Aos colegas e amigos da química e UFAM;

À CAPES, pela bolsa concedida.

DEDICATÓRIA

Dedico essa Tese à minha linda esposa Indira, de quem sempre recebi apoio, compreensão e amor;

Aos meus lindos filhos, Vivian e Jorge, que permitem a compreensão do amor incondicional e pureza dos sentimentos;

Aos meus pais Jorge (em memória) e Maria, que foram zelosos em minha criação, sempre “regada” com amor, educação e respeito;

Ao meu querido irmão Odair, primeiro companheiro das aventuras de nossas vidas.

RESUMO

A sociedade moderna depende da energia elétrica, que representa aproximadamente 60 % de toda a energia primária transformada. A preocupação com a obtenção e consumo da energia elétrica de maneira a sustentar o desenvolvimento passam pelas fontes de energias renováveis onde os sistemas de armazenamento de energia elétrica tem assumido grande importância. Os capacitores eletroquímicos são dispositivos que dependendo dos materiais empregados em seus eletrodos podem armazenar energia elétrica de forma direta através da adsorção/dessorção eletrostática, e de forma indireta através de reações de oxidação/redução. De maneira geral quando o armazenamento for da forma direta são chamados de capacitores de dupla camada elétrica, e quando for da forma indireta são chamados de pseudocapacitores. Neste sentido, a proposta da tese foi estudar a síntese do óxido ternário Ni-Co-Sn nas formas de filme e pó pelo método dos precursores poliméricos, onde o óxido foi sintetizado sobre um substrato/eletrodo inerte. O óxido ternário foi estudado em diferentes composições ponderais de sais, diferentes composições molares de ácido cítrico e etileno glicol, e avaliado para diferentes temperaturas de calcinação. Na forma de filme o óxido ternário apresentou melhor desempenho capacitivo na composição ponderal Ni50, em composição molar da resina 1:3:12 e na temperatura de calcinação de 400 °C. As imagens MEV mostraram a formação de um filme apresentando trincas e rachaduras. Os difratogramas indicaram as fases presentes que apresentaram tamanhos de cristalitos em escala nanométrica. Os voltamogramas mostraram claramente picos de oxidação e redução, característicos de comportamento pseudocapacitivo. Através dos espectros de impedância eletroquímica houve a identificação dos processos resistivos e suas variações durante o teste de estabilidade. As curvas de carga e descarga mostraram um valor elevado para a capacitância específica na forma de filme, de 320,6 F g⁻¹. O método utilizado permitiu a obtenção da mistura ternária nas formas de filme e pó com excelentes propriedades eletroquímicas voltadas ao armazenamento de energia.

Palavras-chave: Capacitores Eletroquímicos; Óxido ternário, Filmes finos, Método dos Precursores Poliméricos

ABSTRACT

Modern society depends on electricity, which accounts for approximately 60% of all transformed primary energy. The concern with the obtaining and consumption of the electric energy in order to sustain the development pass through the sources of renewable energies where the systems of storage of electric energy has assumed great importance. The electrochemical capacitors are devices that depending on the materials used in their electrodes can directly store electrical energy through electrostatic adsorption / desorption, and indirectly through oxidation / reduction reactions. In general, when the storage is direct, they are called double-layer electric capacitors, and when it is indirect, they are called pseudocapacitors. In this sense, the thesis proposal was to study the synthesis of Ni-Co-Sn ternary oxide in the forms of film and powder by the method of the polymeric precursors, where the oxide was synthesized on an inert substrate / electrode. The ternary oxide was studied in different salt compositions, different molar compositions of citric acid and ethylene glycol, and evaluated for different calcination temperatures. In the form of film, the ternary oxide presented better capacitive performance in the composition Ni50, in molar composition of resin 1: 3: 12 and in the calcination temperature of 400 °C. SEM images showed the formation of a film showing cracks and cracks. The diffractograms indicated the present phases that presented sizes of crystallites in a nometric scale. The voltammograms clearly showed oxidation and reduction peaks, characteristic of pseudocapacitive behavior. Through the electrochemical impedance spectra were identified the resistive processes and their variations during the stability test. The charge and discharge curves showed a high value for the specific capacitance of the electrode in the form of a film of 320,6 F g⁻¹. The method used possibility obtaining the ternary mixture in the forms of film and powder with excellent electrochemical properties aimed at energy storage.

Keywords: Electrochemical Capacitors; Ternary Oxide, Fine Films, Polymeric Precursor Method

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Esquema simplificado de um capacitor eletrostático de placas paralelas.	06
Figura 2 - Esquema simplificado de um capacitor eletrolítico (a) separado por camadas e (b) carregado	06
Figura 3 - Modelo da região de dupla camada elétrica nas condições em que os ânions são adsorvidos no eletrodo.....	08
Figura 4 - Esboço do gráfico Ragone para dispositivos de armazenamento de energia	10
Figura 5 - Etapas do método dos precursores poliméricos	16
Figura 6 - (a) Esboço do método de obtenção da solução precursora dos metais, (b) planejamentos fatoriais para determinar a melhor porcentagem mássica dos sais e, (c) planejamentos fatoriais para determinar a melhor quantidade de AC e EG	21
Figura 7 - Esboço do processo de preparação do eletrodo de óxido ternário na forma de filme	22
Figura 8 - Esboço do processo de preparação do eletrodo de óxido ternário na forma de pó.....	24
Figura 9 - Diagrama de Nyquist e respectivos circuitos do tipo Randles para um processo capacitivo (a) sem resistência difusiva e (b) com resistência difusiva (difusão semi-infinita de Wanburg)	28
Figura 10 - Microscopias eletrônicas de varredura para a mistura de óxidos em porcentagens mássicas diferentes, Ni50, Co50 e Sn50, ampliadas 10000 vezes.....	32
Figura 11 - Microscopias eletrônicas de varredura para a mistura de óxidos em porcentagem mássica Ni50 e diferentes relações molares entre o agente quelante, AC, e o agente polimerizador, EG, ampliadas 10000 vezes.....	33

Figura 12 - Microscopias eletrônicas de varredura para a mistura de óxidos em porcentagem mássica Ni50 calcinadas em diferentes temperaturas e ampliadas 10000 vezes	34
Figura 13 - Difratoformas de raios-x para as misturas de óxidos ternários obtidos nas porcentagens mássicas Ni50, Co50 e Sn50	35
Figura 14 - Difratoformas de raios-x para as misturas de óxidos ternários obtidos nas diferentes composições molares da solução precursoras	37
Figura 15 - Difratoformas de raios-x para as misturas de óxidos ternários de óxidos obtidos em diferente temperaturas de calcinação, de 300 a 600 °C	38
Figura 16 - Microscopia eletrônica de varredura para a mistura de óxidos na forma de pó em porcentagem mássica Ni50 ampliadas 1000 vezes	39
Figura 17 - Difratoforma de raios-x para a mistura ternários de óxidos obtidos na forma de pó	40
Figura 18 - Voltamogramas cíclicos para mistura ternária de óxidos obtido na porcentagem mássica Ni50 na faixa de potencial de -0,1 a 0,5 V nas velocidades de varredura de 1, 5, 10, 25, 50 e 100 mV s ⁻¹	43
Figura 19 - Voltamogramas cíclicos para a mistura ternária de óxidos obtido na porcentagem mássica Co50 na faixa de potencial de -0,15 a 0,75 V nas velocidades de varredura de 1, 5, 10, 25, 50 e 100 mV s ⁻¹	43
Figura 20 - Voltamogramas cíclicos para a mistura ternária de óxidos obtido na porcentagem mássica Sn50 na faixa de potencial de -0,1 a 0,5 V nas velocidades de varredura de 1, 5, 10, 25, 50 e 100 mV s ⁻¹	44
Figura 21 - Quantificação da pseudocapacitância e capacitância de dupla camada elétrica para as porcentagens mássicas Ni50, Co50 e Sn50	46
Figura 22 - Voltamogramas cíclicos para as misturas ternária de óxidos obtidos nas porcentagens mássicas Ni50, Co50 e Sn50 na velocidade de varredura e 1 mV s ⁻¹	47

Figura 23 - Voltamogramas cíclicos para as misturas ternária de óxidos obtidos nas diferentes composições molares da solução precursoras na velocidade de varredura e 1 mV s ⁻¹	50
Figura 24 - Voltamogramas cíclicos para as misturas ternária de óxidos obtidos nas diferentes temperaturas de calcinação na velocidade de varredura e 1 mV s ⁻¹	51
Figura 25 - Espectros de impedância eletroquímica em função do potencial para o eletrodo de composição mássica Ni50	52
Figura 26 - Espectros de impedância eletroquímica em função do potencial para o eletrodo de composição mássica Co50	53
Figura 27 - Espectros de impedância eletroquímica em função do potencial para o eletrodo de composição mássica Sn50	53
Figura 28 - Espectros de impedância eletroquímica no potencial que apresentou melhores características quanto a forma da curva como materiais pseudocapacitores das composições mássicas Ni50, Co50 e Sn50.....	54
Figura 29 - Comparação dos espectros de impedância eletroquímica para o eletrodo de composições mássica Ni50 obtidos nas relações molares 1:3:12, 1:3:24, 1:6:12 e 1:6:24 (MP:AC:EG).....	55
Figura 30 - Comparação dos espectros de impedância eletroquímica para os eletrodos de composições mássica Ni50 obtidos em diferentes temperaturas de calcinação de 300 a 600 °C.....	56
Figura 31 - Potência ativa P / S e potência reativa Q / S normalizadas versus frequência (em escala logaritma) para a composição Ni50 em (a) -0,1 V, (b) 0,0 V, (c) 0,1 V, (d) 0,2 V, (e) 0,3 V e (f) 0,4 V	58
Figura 32 - Potência ativa P / S e potência reativa Q / S normalizadas versus frequência (em escala logaritma) para a composição Co50 em (a) 0,2 V, (b) 0,3 V, (c) 0,4 V, (d) 0,5 V, (e) 0,6 V e (f) 0,7 V.	59

Figura 33 - Potência ativa $ P / S $ e potência reativa $ Q / S $ normalizadas versus frequência (em escala logaritma) para a composição Sn50 em (a) -0,1 V, (b) 0,0 V, (c) 0,1 V, (d) 0,2 V, (e) 0,3 V e (f) 0,4 V	60
Figura 34 - Potência ativa $ P / S $ e potência reativa $ Q / S $ normalizadas versus frequência (em escala logaritma) para a composição Ni50 nas composições molares da solução precursora de (a) 1:3:12, (b) 1:3:24, (c) 1:6:12 e (d) 1:6:24	62
Figura 35 - Potência ativa $ P / S $ e potência reativa $ Q / S $ normalizadas versus frequência (em escala logaritma) para a composição Ni50 calcinada nas temperaturas (a) 300 °C, (b) 400 °C, (c) 500 °C e (d) 600 °C	63
Figura 36 - Curvas de carga e descarga galvanostática para o eletrodo de composição ponderal Ni50 nas densidades de corrente de 1 e 3 mA cm ⁻²	64
Figura 37 - Curvas de carga e descarga galvanostática para o eletrodo de composição ponderal Co50 nas densidades de corrente de 1 e 3 mA cm ⁻²	65
Figura 38 - Curvas de carga e descarga galvanostática para o eletrodo de composição ponderal Sn50 nas densidades de corrente de 1 e 3 mA cm ⁻²	65
Figura 39 - Comparação das curvas de carga e descarga para os eletrodos de composições ponderais Ni50, Co50 e Sn50 nas respectivas faixas de potencial e na densidade de corrente de 1 mA cm ⁻²	66
Figura 40 - Estabilidade cíclica e espectros de impedância eletroquímica em função do número de ciclos para o eletrodo de composição mássica Ni50 na forma de filme na densidade de corrente de 3 mA cm ⁻²	69
Figura 41 - Voltamogramas para o eletrodo de óxido ternário na forma de pó, nas velocidades de varredura de 1, 5, 10, 25, 50 e 100 mV s ⁻¹ para a composição mássica Ni50 na forma de pó	70
Figura 42 - Quantificação da pseudocapacitância e capacitância de dupla camada elétrica para a composição Ni50 na forma de pó.....	71

Figura 43 - Espectros de impedância eletroquímica em função do potencial para o eletrodo de composição ponderal para o eletrodo da mistura óxido ternário na composição mássica Ni50 na forma de pó	72
Figura 44 - Potência ativa $ P / S $ e potência reativa $ Q / S $ normalizadas versus frequência (em escala logaritma) para a composição Ni50 na forma de pó em (a) 0,0 V, (b) 0,1 V, (c) 0,2 V, (d) 0,3 V, (e) 0,4 V e (f) 0,5 V	74
Figura 45 - Curvas de carga e descarga galvanostática para o eletrodo de composição ponderal Ni50 na forma de pó nas densidades de corrente de 1 e 3 mA cm ⁻²	75
Figura 46 - Estabilidade cíclica e espectros de impedância eletroquímica em função do número de ciclos para o eletrodo de composição ponderal Ni50 na forma de pó na densidade de corrente de 3 mA cm ⁻²	76

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Comparação típica das propriedades dos eletrólitos	07
Tabela 2 - Resumo das classes de materiais estudados como materiais eletrodos	09
Tabela 3 - Comparação entre as propriedades das baterias e os capacitores eletrostático e eletroquímico	11
Tabela 4 - Comparação entre as quantidades de massa e volume entre os tipos de capacitores para armazenar 1 MJ de energia	11
Tabela 5 - Vantagens e desvantagens de diferentes rotas de síntese de nanopartículas de óxidos	14
Tabela 6 - Informações das fases, planos de difração e tamanho de cristalitos das respectivas fases nas diferentes porcentagens mássicas Ni ₅₀ , Co ₅₀ e Sn ₅₀	36
Tabela 7 - Informações das fases, planos de difração e tamanho de cristalitos das respectivas fases nas diferentes composições molares da solução precursora da mistura de óxidos	37
Tabela 8 - Informações das fases, planos de difração e tamanho de cristalitos das respectivas fases para diferentes temperaturas de calcinação	38
Tabela 9 - Informações das fases, planos de difração e tamanho de cristalitos das respectivas fases para mistura ternária de óxidos na forma de pó	41
Tabela 10 - Valores de capacitância específica para os eletrodos nas composições mássicas Ni ₅₀ , Co ₅₀ e Sn ₅₀ nas varias velocidades de varredura estudadas.....	45
Tabela 11 - Valores de capacitância específica para os eletrodos nas composição mássica Ni ₅₀ nas várias composições molares da solução precursora	49
Tabela 12 - Valores de capacitância específica, energia específica, potência específica e eficiência coulombica para as composições mássicas Ni ₅₀ , Co ₅₀ e Sn ₅₀ na densidade de corrente de 1 mA cm ⁻²	66

Tabela 13 - Valores de capacitância específica gravimétrica para os metais ativos na mistura ternária de composição mássicas Ni50 na forma de pó e densidade de corrente de 1 mA cm ⁻²	67
Tabela 14 - Valores de capacitância específica para o eletrodo na composição Ni50 na forma de pó nas varias velocidades de varredura estudadas	70
Tabela 15 - Valores de capacitância específica para o eletrodo na composição mássicas Ni50 na forma de pó	75

LISTA DE ABREVIações

AC	Ácido cítrico
θ	Ângulo de Bragg
C	Capacitância
C_E	Capacitância específica
EDLC	Capacitor de dupla camada elétrica
CE	Capacitor eletroquímico
Q	Carga elétrica
C'	Componente real da capacitância
C''	Componente imaginário da capacitância
C'	Componente real da capacitância
Z'	Componente real da impedância
Z''	Componente imaginário da impedância
λ	Comprimento de onda
I	Densidade de corrente
E_E	Energia específica armazenada
EG	Etileno glicol
ΔV	Faixa de potencial
K	Fator de forma
β	Largura do pico de meia altura
m	Massa ativa do eletrodo
MP	Metal precursor
PEH	Plano externo de Helmholtz
PIH	Plano interno de Helmholtz
P	Potência ativa
P_E	Potência específica
S	Potência reativa
η	Rendimento Coulombico
R_s	Resistência da solução
R_{tc}	Resistência de transferência de carga
t_c	Tempo de carga
t_d	Tempo de descarga

SUMÁRIO

1 - Introdução.....	01
2 - Objetivos.....	04
2.1 – Objetivo geral	04
2.2 – Objetivos específicos.....	04
3 – Revisão Bibliográfica	05
3.1 – Capacitores como dispositivos de armazenamento de energia elétrica	05
3.2 – Capacitores Eletroquímicos (CEs).....	05
3.2.1 – Pseudocapacitores	11
3.2.1.1 – Óxidos de metais de transição.....	12
3.2.1.2 – Métodos de obtenção dos óxidos	13
4 – Materiais e Métodos.....	20
4.1 – Métodos de síntese	20
4.1.1 – Preparação da solução precursora.....	20
4.1.2 – Preparação do eletrodo na forma de filme	22
4.1.3 – Preparação do eletrodo na forma de pó	23
4.2 – Técnicas de caracterização	25
4.2.1 – Técnicas físicas.....	25
4.2.2 – Técnicas eletroquímica	25
4.2.2.1 – Voltametria ciclica	26
4.2.2.2 – Espectroscopia de impedância eletroquímica	27
4.2.2.3 – Carga e descarga galvanostática.....	30

5 - Resultados e Discussão	31
5.1 – Avaliação morfológica e estrutural da mistura ternária	31
5.1.1 – Eletrodo obtido na forma de filme	31
5.1.1.1 – Caracterização morfologia	31
5.1.1.2 – Caracterização estrutural	35
5.1.2 – Eletrodo obtido na forma de pó	39
5.1.2.1 – Caracterização morfologia	39
5.1.2.2 – Caracterização estrutural	41
5.2 – Avaliação eletroquímica da mistura ternária	41
5.2.1 – Óxido depositado na forma de filme	41
5.2.1.1 – Voltametria cíclica	41
5.2.1.2 – Espectroscopia de impedância eletroquímica	51
5.2.1.2.1 – Potência complexa	56
5.2.1.3 – Carga de descarga galvanostática	63
5.2.1.3.1 – Estabilidade cíclica	68
5.2.2 – Óxido depositado na forma de pó	69
5.2.2.1 – Voltametria cíclica	69
5.2.2.2 – Espectroscopia de impedância eletroquímica	72
5.2.2.2.1 – Potência complexa	73
5.2.2.3 – Carga de descarga galvanostática	73
5.2.2.3.1 – Estabilidade cíclica	76
6 - Conclusões	77
7 - Referências Bibliográficas	78

1 INTRODUÇÃO

A sociedade moderna depende da energia elétrica que representa aproximadamente 60 % de toda a energia primária transformada. Sua utilização de modo geral ocorre nas residências, comércios e indústrias, onde é em grande parte transformada em movimento, calor e luz (Grbovic, 2014). A preocupação com a obtenção e consumo da energia elétrica de maneira a sustentar o desenvolvimento econômico e social e adequado às responsabilidades ambientais, passam pela necessidade de fontes renováveis de energia além de uma gestão inteligente da energia elétrica de forma a minimizar o seu consumo.

Na transformação de energias renováveis que dependam de condições climáticas, como solar e eólica, ou ainda na administração de demandas de energia elétrica em indústrias, os sistemas de armazenamento de energia elétrica tem assumido grande importância (Barnes e Levine, 2011), tendo um papel até mais complexo (Liu *et al.* 2010) e seu desenvolvimento tem sido ajudado pelos estudos de novos materiais e avanço de novas tecnologias (Shortall, Davidsdottir e Axelsson, 2015; Singh *et al.* 2011).

Os sistemas de armazenamento elétrico fundamentalmente são divididos em armazenamento direto e indireto. No caso direto a energia é armazenada de forma eletrostática, ou seja, de forma física, por fenômenos de polarização e indução que permitem o acúmulo de cargas elétricas. No indireto, também conhecido com armazenamento eletroquímico, ocorrem reações de oxidação e redução, conhecidas como reações Faradaicas, de reagentes eletroquimicamente ativos para liberar cargas elétricas que são acumuladas para posterior aproveitamento (Conway, 1999).

Os capacitores são dispositivos que podem armazenar energia elétrica de forma direta e indireta e são considerados componentes eletrônicos passivos. Há três tipos principais de capacitores, o eletrostático, o eletrolítico e o eletroquímico (Shukla *et al.* 2012). Dentre os três tipos de capacitores, o eletrostático e o eletrolítico armazenam energia elétrica de forma direta; Já os capacitores eletroquímicos, também conhecidos como supercapacitores, podem armazenar energia nas duas formas, direta e indireta.

Os capacitores eletroquímicos surgiram com grande potencial para possibilitar avanços nos sistemas de armazenamento de energia (Halper e Ellenbogen, 2006); Seu interesse nas pesquisas se deve à sua capacidade de oferecer grande quantidade de energia de alimentação, ao comparar com o capacitor convencional, de forma rápida e com ciclos de carga e descarga muito superiores às das baterias (Wu *et al.* 2012). Essas características permitem sua aplicação em vários setores, como, automobilístico, eletrônico e em sistemas de estocagem de energia renovável (Deng *et al.* 2011).

Quando a forma de armazenamento de energia for direta, os capacitores eletroquímicos são chamados de capacitores de dupla camada elétrica (EDLC) e utilizam em seus eletrodos materiais porosos com grandes áreas superficiais que permitem a estocagem de cargas elétricas, íons livres do eletrólito, em sua superfície e poros, na região de dupla camada elétrica (Cericola e Kötz; 2012). Geralmente nesses capacitores eletroquímicos são utilizados materiais eletródicos baseados em carbono devido à sua alta condutividade elétrica, estabilidade eletroquímica e alta área superficial (Zhou *et al.* 2013).

Quando a forma de armazenamento for indireta, o capacitor eletroquímico é chamado de pseudocapacitor e tem em um dos seus eletrodos a ocorrência de rápidas reações faradaicas na interface eletrodo/eletrólito (Conway, 1999). Nesses capacitores são utilizados materiais como polímeros condutores e óxidos de metais de transição (Yu, Chabot e Zhang, 2013).

Neste sentido, a proposta do trabalho foi sintetizar a mistura ternária de óxidos Ni-Co-Sn e aplicar como eletrodo em capacitor eletroquímico, avaliando suas características morfológicas, estruturais e eletroquímicas.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Sintetizar a mistura ternária de óxidos Ni-Co-Sn pelo método dos precursores poliméricos e avaliar suas características morfológicas, estruturais e eletroquímicas aplicadas como eletrodo em capacitor eletroquímico.

2.2 Objetivos Específicos

- Avaliar a mistura ternária de óxidos obtida na forma de filme a fim de maximizar as propriedades eletroquímicas de armazenamento de energia, e assim identificar: (1) a melhor composição mássica dos três sais utilizados, (2) a melhor composição molar da solução precursora da mistura de óxidos e, (3) a temperatura de calcinação da mistura ternária de óxidos;
- Avaliar a mistura ternária de óxidos obtida na forma de pó em composição e parâmetros idealizados para forma de filme.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Capacitores e capacitância

Os capacitores são dispositivos elétricos que quando submetidos a uma diferença de potencial conseguem acumular energia num campo elétrico gerado pela separação das cargas (Natarajan, 2005). Geralmente são caracterizados pelos seus valores de capacitância que dependem da geometria e tipo de capacitor. No caso específico dos capacitores eletroquímicos, utiliza-se expressar a capacitância por unidade de massa, e neste caso chamando-a de capacitância específica.

A capacitância, C , é uma medida da razão entre a carga armazenada, Q , e a diferença de potencial, ΔV , existente entre os eletrodos (ou placas) do capacitor e pode ser expressa como:

$$C = \frac{Q}{\Delta V} \quad (1)$$

3.2 Capacitores Eletroquímicos (CEs)

O desempenho dos CEs são altamente dependes de sua concepção e integração entre separador, eletrólito, eletrodo e coletores de corrente (Yu, Chabot e Zhang, 2013). Nos capacitores convencionais (Figura 1) a separação das cargas ocorre por meio de um material com alta constante dielétrica (isolante elétrico) que se polariza quando imerso no campo elétrico criado entre as placas (Halper e Ellenbogen, 2006). Já nos CEs (Figura 2) a separação das cargas ocorre por meio de

um eletrólito comum aos dois eletrodos que estão isolados por uma barreira denominada separador que isola eletricamente os compartimentos e permite a passagem de íons (Winter e Brodd, 2004). Levando em conta a configuração espacial, os CEs guardam mais semelhanças com uma célula eletroquímica que um capacitor convencional.

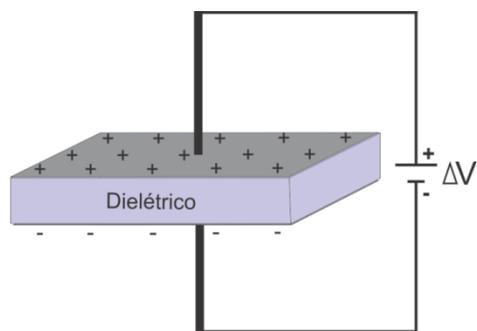


Figura 1: Esquema simplificado de um capacitor eletrostático de placas paralelas (adaptado de Natarajan, 2005).

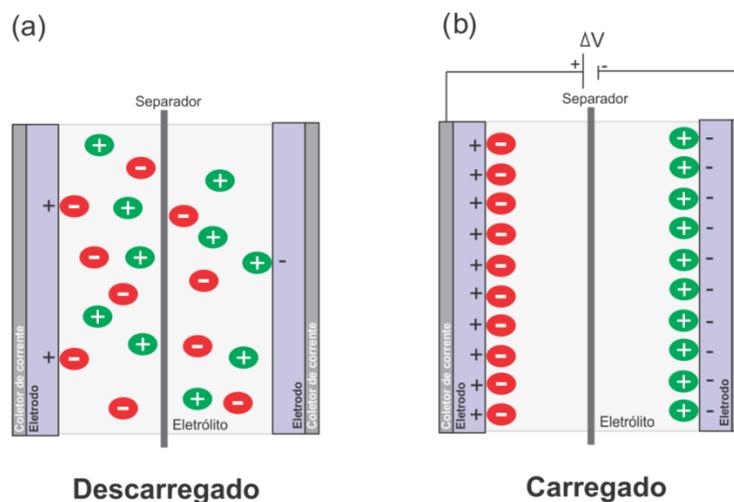


Figura 2: Esquema simplificado de um capacitor eletroquímico (a) descarregado e (b) carregado (adaptado de Winter e Brodd, 2004).

A otimização do eletrólito é considerada uma etapa crítica em direção da melhora dos CEs e interfere diretamente nos valores de capacitância específica

(Halper e Ellenbogen, 2006). De acordo com Béguin e Frackowiak (2013) os tipos de eletrólitos que podem ser utilizados pelos CEs são classificados em três grandes grupos, (a) aquosos (inorgânicos), (b) orgânicos e (c) líquidos iônicos. A Tabela 1 mostra alguns fatores que interferem na escolha do tipo eletrólito, como faixa de potencial de trabalho (voltagem), condutividade, toxicidade e a indicação para o mecanismo de armazenamento. Os eletrólitos aquosos de maneira geral apresentam alta condutividade e podem participar de reações faradaicas, mas são limitados a uma voltagem máxima de 1 V. Já os orgânicos e os líquidos-iônicos apresentam alta voltagem de trabalho, mas apresentam baixa condutividade e não participam de reações faradaicas.

A utilização de eletrólitos aquosos, alcalinos ou ácidos, possibilita aos CEs obtenção de maiores valores de capacitância, porém com a desvantagem de ter uma diferença de potencial de operação máxima geralmente de 1 V. Já a utilização de eletrólitos orgânicos se faz necessárias quando o CEs necessitam de uma voltagem de operação maior (Simon e Gogotsi, 2008).

Tabela 1: Comparação típica das propriedades dos eletrólitos (adaptada de Béguin e Frackowiak, 2013).

Eletrólito	Voltagem (V)	Condutividade	Toxicidade	Pseudocapacitância
Aquoso	≤ 1	alta	baixa	sim
Orgânico	2,5-2,7	baixa	média/alta	não
Líquido iônico	3-6	muito baixa	baixa	não

Os CEs armazenam energia elétrica na dupla camada elétrica formada na interface eletrólito/eletrodo, que apresenta espessura dependente do eletrólito e é da ordem de 5-10 Å para eletrólitos concentrados (Kötz e Carlen, 2000). Segundo

Helmholtz a distribuição de cargas elétricas ao longo do eletrodo produz uma orientação dos íons do solvente na interface do eletrodo, de forma a criar uma camada de íons com sinal oposto ao do eletrodo, cuja carga total e densidade de carga eram iguais à do eletrodo. Essa região específica, Helmholtz denominou de dupla camada elétrica e seu modelo pode ser visto na Figura 3 (Bard e Faulkner, 2001). Segundo o modelo: (1) existem contra-íons do solvente sem mobilidade adsorvidos no eletrodo e delimitam o plano interno de Helmholtz (PIH); (2) existem contra-íons que estão solvatados e adsorvidos mas que não conseguem atingir a superfície do eletrodo que delimitam a região chamada de plano externo de Helmholtz (PEH) e; (3) existe uma região de influência do campo elétrico a partir do qual os contra-íons solvatados sofrem ou não difusão em direção ao eletrodo, e essa região é delimitada pelo plano de Gouy.

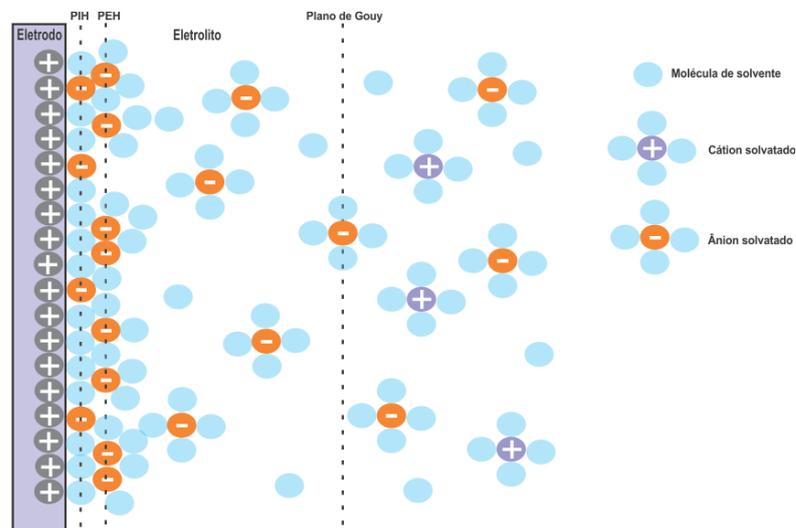


Figura 3: Modelo da região de dupla camada elétrica nas condições em que os ânions são adsorvidos no eletrodo (adaptada de Bard e Faulkner, 2001).

Nos eletrodos dos CEs são utilizadas três principais classes de materiais, os baseados em carbono, os polímeros condutores e os óxidos de metais de transição. A

Tabela 2 mostra resumidamente a comparação dos valores de capacitância específica, faixa de potencial de trabalho e tipo de eletrólito dessas classes de materiais.

Tabela 2: Resumo das classes de materiais estudados como materiais eletrodos (adaptada de Zhang *et al.* 2009).

	Material do Eletrodo	Eletrólito	ΔV (V)	C_E (F g ⁻¹)	[Ref.]
Baseados em Carbono	Carbono ativado (CA)	1 M Et 4 NBF 4 + PC	1,5	40	[Huang <i>et al.</i> 2003]
	Aerogel de carbono	1,5 M Et 3 MeNBF 4 + PC	3,0	160	[Fang e Binder, 2007]
	Carbono meso/macroporoso	6 M KOH	0,8	130	[Zhao <i>et al.</i> 2008]
	CA de fibras	6M KOH	1,0	208	[Xu <i>et al.</i> 2007]
	CNTs	EMITFSI	2,3	50	[Katakabe <i>et al.</i> 2005]
Óxidos de Metais de Transição	RuO ₂ .H ₂ O	0,5 M H ₂ SO ₄	1,0	650	[Kin e Kin, 2006]
	Oxidos Ni-Co/CNTs	1 M KOH	1,0	569	[Fan <i>et al.</i> 2007]
	Ni(OH) ₂ /AC	6 M KOH	0,9	194	[Yuan <i>et al.</i> 2005]
	MnO ₂	0,5 M K ₂ SO ₄	0,8	261	[Yang <i>et al.</i> 2007]
	V ₂ O ₅	2 M KCl	0,7	262	[Lao <i>et al.</i> 2006]
Polímeros Condutores	Poli(3-metiltiofeno)	PYR	3,6	25	[Balducci <i>et al.</i> 2005]
	Poli(3-metiltiofeno)/MnO ₂	1 M Na ₂ SO ₄	1,0	381	[Rios <i>et al.</i> 2007]
	Polipirrol/CA	0,5 M Pyrrole + 0,5 M β-NSA	0,9	345	[Muthulakshmi <i>et al.</i> 2006]
	PANI/MnO ₂	0,1 M Na ₂ SO ₄	1,2	715	[Prasad e Miura, 2004]
	PANI/CA	6 M KOH	0,9	588	[Kim <i>et al.</i> 2006]

De acordo com a configuração do dispositivo em relação aos materiais utilizados como eletrodos, os CEs podem ser classificados em simétricos, assimétricos e híbridos. O capacitor eletroquímico é chamado de simétrico quando apresentar os mesmos materiais nos dois eletrodos. É denominado assimétrico, quando apresentam materiais diferentes nos eletrodos (Jagadale *et al.* 2013). Nos casos simétrico e assimétrico, são necessários que os dois eletrodos tenham o mesmo mecanismo de armazenamento de energia, ou seja, ou os dois eletrodos

armazenam de forma direta ou de forma indireta. A denominação de híbrido é dada quando um dos eletrodos é constituído por um material cujo mecanismo de armazenamento é de forma direta e o outro eletrodo constituído por material cujo mecanismo é de forma indireta. (Shukla *et al.* 2012).

Ao comparar os capacitores com outros dispositivos de armazenamento de energia eletroquímicos, como células a combustível e baterias, em termos de densidade de energia e densidade de potência (Figura 4), verifica-se que os capacitores convencionais apresentam alta densidade de potência, mas baixa densidade de energia. Já as células a combustível e as baterias apresentam alta densidade de energia, mas baixa densidade de potência.

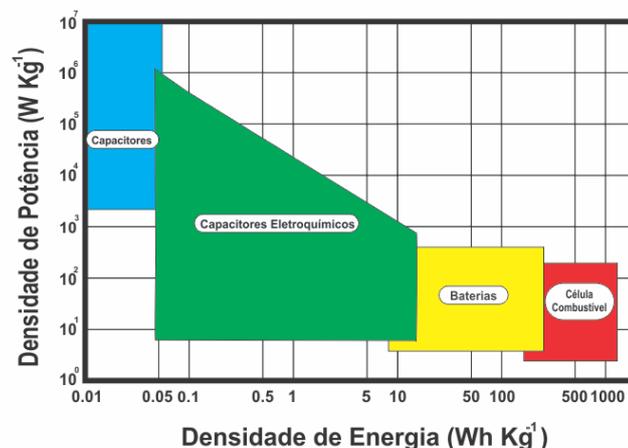


Figura 4: Esboço do gráfico Ragone para dispositivos de armazenamento de energia (adaptado de Pell e Conway, 1996).

A Tabela 3 mostra a comparação entre as propriedades das baterias e os capacitores eletrostático e eletroquímico. Pode-se verificar que os CEs ocupam uma posição intermediária entre as baterias e os capacitores eletrostáticos nas propriedades listadas.

Tabela 3: Comparação entre as propriedades das baterias e os capacitores eletrostático e eletroquímico (Zhang *et al.* 2009)

Parâmetro	Bateria	CE	Capacitor Eletrostático
Tempo de descarga	0,3-3 h	0,3-30 s	10^{-3} - 10^{-6} s
Tempo de carga	1-5 h	0,3-30 s	10^{-3} - 10^{-6} s
Densidade de energia (Wh kg ⁻¹)	10-100	1-10	<0.1
Densidade de potência (W kg ⁻¹)	50-200	≈1000	>10000
Eficiência na carga/descarga	0.7-0.85	0.85-0.98	≈1
Ciclo de vida	500-2000	>100000	>500000

Outra comparação interessante de verificar é mostrada na Tabela 4, onde compara as quantidades de massa e o volume necessários para os capacitores armazenarem 1 MJ de energia. Verifica-se uma quantidade de material dispendida muito menor para o capacitor eletroquímico.

Tabela 4: Comparação entre as quantidades de massa e volume entre os tipos de capacitores para armazenar 1 MJ de energia (adaptada de Shukla *et al.* 2012).

Tipo de Capacitor	Massa (kg)	Volume (mL)
Eletrostático	200000	140×10^6
Eletrolítico	10000	$2,2 \times 10^6$
Eletroquímico	30-100	$0,02$ - $0,1 \times 10^6$

3.2.1 Pseudocapacitores

Em comparação aos EDLCs, os pseudocapacitores apresentam valores de capacitância específica de 10-100 vezes superiores (Shao *et al.* 2012). Sua maior capacitância é devido ao fato de ocorrer transferência eletrônica através de reações de oxidação/redução ou quimissorção na região de dupla camada elétrica na interface eletrodo/eletrólito (Kandalkar *et al.* 2011; Béguin e Frackowiak, 2013). Segundo Yu, Chabot e Zhang (2013), o eletrodo e o eletrólito, responsáveis pelo par redox

envolvidos na transferência eletrônica preferencialmente tem que satisfazer os seguintes requisitos: (1) devem exibir múltiplos estados redoxes e permanecer estável sobre uma larga faixa de potencial; (2) o material eletrodo deve ter alta condutividade e favorecer a distribuição de cargas sobre a superfície; e (3) os íons devem apresentar alta taxa de difusão no material eletrodo.

Os pseudocapacitores utilizam como eletrodos, materiais nas mais variadas estruturas, tais como os polímeros condutores, como o Poli-fluorofeniltiofeno (PFPT), poli-3-metiltiofeno (P3MT) e polianilina (Pan) (Miller, 2009), e hidróxidos/óxidos metálicos, tais como Ni(OH)₂ (Sebastian, Nrthravathi e Rajamathi, 2013), NiO (Vijayakumar, Nagamuthu e Muralidharan, 2013), Co(OH)₂ (Ahn, Kim e Seong, 2008), Co₃O₄ (Shan e Gao, 2007), MnO₂ (Li *et al.* 2009), Fe₂O₃ (Nasibi, Golozar e Rashed, 2012), SnO₂ (Wu, 2002) e RuO₂ (Wang, Wang e Xia, 2005).

3.2.1.1 Óxidos de metais de transição como eletrodos

Os óxidos de metais de transição sempre atraíram a atenção de pesquisadores e são estudados em diversas áreas, tais como catalise (Wang W. *et al.* 2012), sensores (Yu e Dutta, 2011) e dispositivos eletroquímicos de armazenamento de energia (Zhao *et al.* 2013; Sebastian, Nethravathi e Rajamathi, 2013). Quando em nano-escala apresentam alta razão entre área superficial e volume e com alta reatividade devido ao predomínio dos efeitos quânticos. Essas mudanças provocam alterações nas propriedades mecânicas, ópticas, magnéticas, químicas e elétricas em comparação com essas propriedades em macro-escala (Dinesh *et al.* 2012). Por exemplo, na passagem da macro para a nano-escala, o cobre passa para

transparente, o alumínio passa de material estável para material combustível, o silício passa de isolante para condutor, a platina de material inerte para material catalítico e o ouro de sólido para líquido à temperatura ambiente (Hristozov e Malsch, 2009).

Levando em conta que eletrodos nano-estruturados exibem melhores propriedades eletroquímicas (Xie *et al.* 2012) e que a pseudocapacitância é um fenômeno interfacial onde as propriedades estruturais e morfológicas estão fortemente relacionadas com as propriedades eletroquímicas do óxido, o método de síntese do óxido assume grande importância.

3.2.1.2 Métodos de obtenção dos óxidos

Vários são os métodos utilizados na obtenção dos óxidos de metais de transição em nano-escala, podendo os métodos de síntese utilizar precursores nas fases sólida, líquida ou gasosa e em processamento físico ou químico. Podem ser utilizados vários processos de síntese, tais como deposição em fase gasosa (Chatterjee *et al.* 2003), micro-ondas (Jung, Jalota e Bhaduri, 2005), hidrotermal (Yang *et al.* 2013), combustão (Agilandeswari e Kumar, 2014), sol-gel (Chu e Lo, 2010), sonoquímico (Aslani, Oroojpour e Fallahi, 2011), 'splay pyrolyse' (Louardi *et al.* 2011) e microemulsão (Han *et al.* 2004). As vantagens e desvantagens de cada processo podem ser vistos na Tabela 5

Tabela 5: Vantagens e desvantagens de diferentes rotas de síntese de nanopartículas de óxidos (adaptada de Jayadevan e Tseng, 2004).

Processos	Vantagens	Desvantagens
Deposição em fase gasosa	Formação de partículas podem ser controladas pela pressão do gás, alta pureza	Instrumentos sofisticados, dificuldade em processar óxidos mistos, formação de aglomerado
Micro-ondas	Curto tempo de processamento, preparação de materiais metaestáveis, reagentes podem ser sólidos ou líquidos, partículas com pequeno tamanho	Alta taxa de reação, dificuldades de medidas exatas de temperatura, necessidade de materiais suscetíveis ao micro-ondas
Hidrotermal	Pós finos pouco aglomerados, ótimo controle de composição, permite, síntese de materiais metaestáveis, microestrutura, cristalinidade	Potencialmente corrosivo, pouco conhecimento da solubilidade da reação
Combustão	Reação exotérmica dá produtos quase que instantaneamente, preparação de óxidos multicomponentes, materiais com alta áreas superficial, baixo custo em escala comercial	Contaminação devido a resíduos de carbono, partículas aglomeradas, sem controle de morfologia de partículas, reação vigorosa requerendo proteção especial
Sol-gel	Pós ativos finos, cristalização a baixa temperatura, preparação de uma grande variedade de óxidos, materiais metaestáveis com superfícies desejadas, controle do tamanho da partícula pela concentração dos reagentes	Partículas sofrem aglomerados, contaminação devido a grupos não decompostos em baixa temperatura
Sonoquímico	Possibilidade de uma ampla variedade de materiais, incluindo os metaestáveis, obtenção de pós finos com alta área superficial, nanopartículas amorfas, materiais com aplicação catalítica	Resíduos nos pós, colisões entre partículas podem conduzir a trocas na morfologia ou composição
Spray pyrolyse'	Preparação de óxidos multicomponentes, não requer precursores voláteis, ótimo para reproduzir partículas compostas	Alto custo de processamento, baixa taxa de produção
Microemulsão	Tamanho seletivo de nanopartículas de óxidos com limitada distribuição de tamanho de partícula, menor aglomeramento comparado com sol-gel	Rota complexa comparada com sol-gel, contaminates orgânicos não decompostos

Kakihana (1996) classifica as tecnologias essencialmente sol-gel ou gel em (1) sol-gel coloidal; (2) gel polimérico inorgânico derivado de compostos organometálicos; e (3) rotas de gel envolvendo a formação de polímeros orgânicos. Uma dessas rotas baseadas em polímeros orgânicos é o método dos precursores poliméricos, método de Pechini, que permite a obtenção de materiais com composição controlada, baixas temperaturas de processamento, ótima homogeneidade e baixos custos e toxicidade (Cerdeira *et al.* 2011; Wu e Wang, 2011).

O método é mostrado na Figura 5 e consiste na formação de um citrato metálico pela adição do precursor do metal a um agente quelante (etapa 1), o ácido cítrico (AC). Na sequência adiciona-se um agente polimerizador, o etileno glicol (EG) que promove uma reação de esterificação (etapas 2 e 3) e formação do gel, uma matriz polimérica (etapa 4), com os cátions incorporados e uniformemente distribuídos ao nível molecular (Wang *et al.* 2003). O processo é finalizado com um tratamento térmico para formação do óxido metálico. A versatilidade do método permite que seja aplicado na obtenção de pós e filmes finos de materiais baseados em multicomponentes de óxidos de metais (Ponte *et al.* 2000; Lin *et al.* 2007)).

Em aplicações eletroquímicas, a matriz polimérica contendo o metal ou a mistura de metais é ancorada em substratos metálicos inertes (ou coletores de corrente) assumindo a configuração de um ânodo dimensionalmente estável (Trasatti, 2000). Segundo Xiong, Kundu e Fisher (2015) os substratos metálicos adequados para óxidos em eletrólitos aquosos com alta estabilidade eletroquímica incluem o titânio, o aço inoxidável e o níquel.

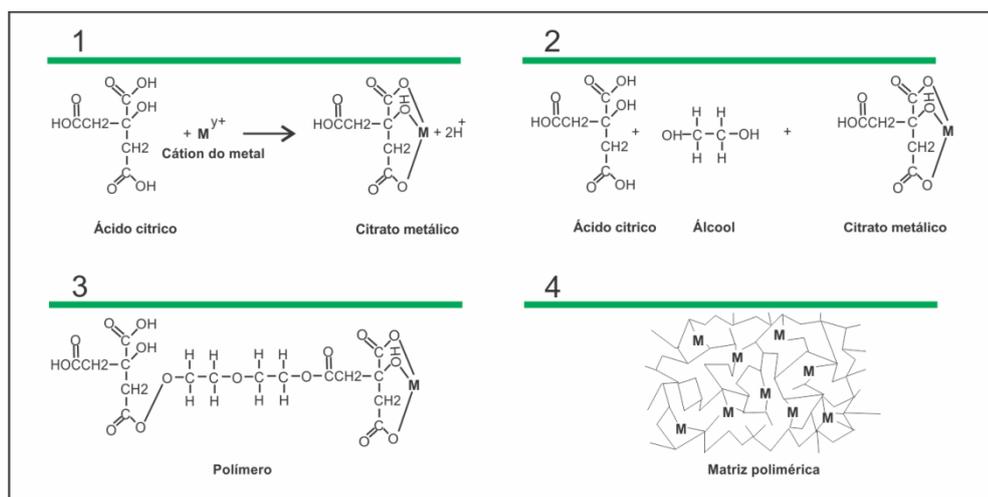


Figura 5: Etapas do método dos precursores poliméricos (adaptado de Galvão, 2010).

Dentre os óxidos de metais de transição aplicados como pseudocapacitores, o óxido de rutênio é o que apresenta melhor resposta eletroquímica, devido a altos valores de capacitância, alta condutividade, compatibilidade e longo ciclo de vida (Kim e Kim, 2006), mas sua utilização é limitada pelo seu alto custo e toxicidade (Zhu *et al.* 2011). Segundo Xu *et al.* (2010) o RuO_2 amorfo obtido pelo método sol-gel mostra capacitância tão alta quanto 720 F g^{-1} .

Outros óxidos de metais de transição como níquel, cobalto e manganês são considerados promissores para aplicações em CEs (Lu *et al.* 2013). Com capacitância teórica de 2576 F g^{-1} (Kim, chabot e Yu, 2013), o NiO tem se transformado num dos óxidos mais estudados como materiais eletrodos em pseudocapacitores. Cao *et al.* (2011) obteve NiO na forma de nanoflores pelo método do micro-ondas com capacitância específica de 585 F g^{-1} . Nanofios de NiO mesoporosos ultrafinos foram obtidos por Li *et al.* (2012) pelo método hidrotermal com uma capacitância específica de 555 F g^{-1} .

Kandalkar *et al.* (2011), preparou filme de Co_3O_4 por eletrodeposição em substrato de cobre e obteve uma capacitância específica de 235 F g^{-1} . Wu *et al.* (2011) comparou filmes densos e porosos obtidos também por eletrodeposição e verificou que a capacitância aumentava de 230 para 325 F g^{-1} com o aumento da porosidade, e segundo o autor se deveu ao aumento da área superficial exposta ao eletrólito. Deng *et al.* (2014) pelo método da combustão líquida obteve como produto apenas a fase Co_3O_4 com capacitância de 179 F g^{-1} quando a razão entre o precursor de cobalto e ácido cítrico era pequena, já o aumento da desta razão favorecia a formação das fases Co_3O_4 e CoO , o que aumentava o valor da capacitância específica para 328 F g^{-1} .

Com objetivo de melhorar as propriedades condutoras, a estabilidade durante o processo de ciclagem, faixa de potencial de trabalho e ganho de área superficial, os óxidos de metais também têm sido misturados e aplicados como eletrodos em CEs. Segundo Chen, Hsu e Hu (2014) o óxido/hidróxido Ni-Co apresentam propriedades eletroquímicas superiores aos óxidos de níquel e cobalto individualmente. Utilizando uma metodologia sol-gel, Sebastian, Nethravathi e Rajamathi (2013) obtiveram uma capacitância específica máxima de 990 F g^{-1} com ótima estabilidade ao processo de ciclagem para o hidróxido Ni-Co na razão $[\text{Ni}]/[\text{Co}]=4$. Tian *et al.* (2013) sintetizou um eletrodo compósito nanoestruturado a partir de nanofolhas de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ e nanofios de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ e atingiu capacitância específica de 390 F g^{-1} .

Devido a sua estabilidade química e condutividade, o óxido de estanho tem atraído bastante atenção dos pesquisadores, se colocando como opção de 'segundo componente' na formação de compósitos para materiais eletrodos (Wu, 2002). Quando utilizado no estado puro, o SnO_2 apresenta uma baixa vida útil por perder

rapidamente sua atividade. Isso ocorre devido à vacância do óxido de estanho (semicondutor de tipo-n) responsável pela condutividade se preencher com oxigênio quando submetidos a potenciais anódicos (Smart e Moor, 2005). Quando misturado a outros óxidos de metais de transição, pode proporcionar alterações nas propriedades do material resultante, podendo aumentar a vida útil, alterar a rugosidade e proporcionar um ganho de área superficial de eletrodos. Ito *et al.* (1996) investigou a introdução de SnO₂ na composição de eletrodos de RuO₂ e observaram um aumento da área superficial dos eletrodos. Uma melhor atividade catalítica, maior tempo de vida útil e também com o aumento da área superficial foi observado por Forti, Olivi e Andrade (2003) quando também misturou SnO₂ aos eletrodos de RuO₂. Nanni *et al.* (1999) observou um aumento considerável da rugosidade e melhora no desempenho eletrocatalítico de eletrodos utilizados como ânodo com a adição de SnO₂ ao RuO₂.

Embora seja considerada uma alternativa de material para aplicações em capacitores eletroquímicos, o SnO₂ é pouco utilizado (Balakrishnan e Subramanian 2014, 2014). Meng, X. *et al.* (2013) sintetizou nanoflores de Ni-SnO₂ pelo método hidrotermal e obteve um material compósito com excelente performance supercapacitiva que foi atribuída à estrutura obtida. Wu (2002) comparou o SnO₂ puro aos compósitos Fe₃O₄-SnO₂ e RuO₂-SnO₂ pelo método sol-gel, obtidos como nanocristais, e encontrou um maior valor de capacitância de 33 F g⁻¹ para o compósito Fe₃O₄-SnO₂.

Além da mistura binária, a mistura ternária de óxidos aparece na literatura sendo também aplicados em CEs. A mistura Mn-Ni-Co foi preparada por Luo, Gao e Zhang (2008) pelo método da decomposição térmica e apresentou ótimas características eletroquímicas com capacitância específica da ordem de 1260 F g⁻¹.

Fang *et al.* (2011) sintetizou a mistura ternária ultra fina de óxidos Mn-Ni-Cu pelo método de moinho de bolas e atingiu valor máximo de capacitância específica de 490 F g⁻¹. Chang *et al.* (2012) estudou a mistura ternária NiMn_xCo_{2-x}O_{4-y} pela adição de Mn ao óxido binário NiCo₂O₄ pelo método da co-precipitação e encontrou um valor de 110 F g⁻¹.

A mistura ternária de óxidos Ni-Co-Sn aparece relatada na literatura por Gnanamuthu e Lee (2011), onde estudaram a síntese de filmes finos porosos por eletrodeposição aplicados como ânodos em baterias de íon-Lítio com bons resultados de reversibilidade e estabilidade cíclica. Também por eletrodeposição, Vijayakumar J. *et al.* (2013) estudou eletrodos da mistura de óxidos Ni-Co-Sn que de acordo com os dados eletroquímicos se mostrou um ótimo candidato para reação de evolução de hidrogênio. Aplicados como eletrodos materiais em capacitores eletroquímicos, a mistura ternária de óxidos Ni-Co-Sn obtidos pelo método dos precursores poliméricos na forma de filmes, aparece relatado pela primeira vez por este grupo de pesquisa (Ferreira, Passos e Pocrifka, 2014) em estudos preliminares que deram origem a esta Tese

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Métodos de síntese

4.1.1 Preparação da solução precursora da mistura Ni-Co-Sn

Em um béquer sob agitação magnética foram adicionados sucessivamente as massas dos sais precursores $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Merck, p.a.), $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich, p.a.) e $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich, p.a.) ao AC em intervalos de 30 min entre elas para garantir completa homogeneização. Em seguida o EG foi adicionado à solução e após 1 h de reação na temperatura de 60 °C obteve-se uma solução precursora da mistura de óxidos (Figura 6a).

As soluções precursoras dos metais foram preparadas tendo como objetivos estabelecer qual dos três metais deve ser utilizado em maior quantidade e as proporções ideais dos agentes quelante e polimerizador da mistura de óxidos ternária.

Inicialmente foram preparadas soluções para avaliar as porcentagens mássicas dos sais constituinte da mistura de óxidos nas proporções mássicas 50-25-25, 25-50-25 e 25-25-50 (Ni-Co-Sn, m%) que foram chamadas de Ni50, Co50 e Sn50, respectivamente. Esse estudo teve como finalidade buscar a informação de qual dos três metais confere à mistura de óxidos melhores características eletroquímicas de armazenamento de energia.

A solução precursora foi preparada utilizando uma relação molar entre o MP, o AC e EG (MP:AC:EG), de acordo com a Figura 1b. A soma das massas

correspondentes às composições Ni50, Co50 e Sn50 em todo o estudo correspondeu a unidade (MP=1).

Posteriormente, foram avaliadas a proporção ideais dos agentes quelante e polimerizador, AC e EG, na preparação das soluções precursoras pelos planejamentos fatoriais correspondentes as proporções molares 1:3:12, 1:3:24, 1:6:12 e 1:6:24 (MP:AC:EG) mostrados na Figura 6c. Nesta etapa foi utilizando a composição mássica Ni50 que foi escolhida devido ao seu melhor desempenho eletroquímico nos testes de voltametria cíclica.

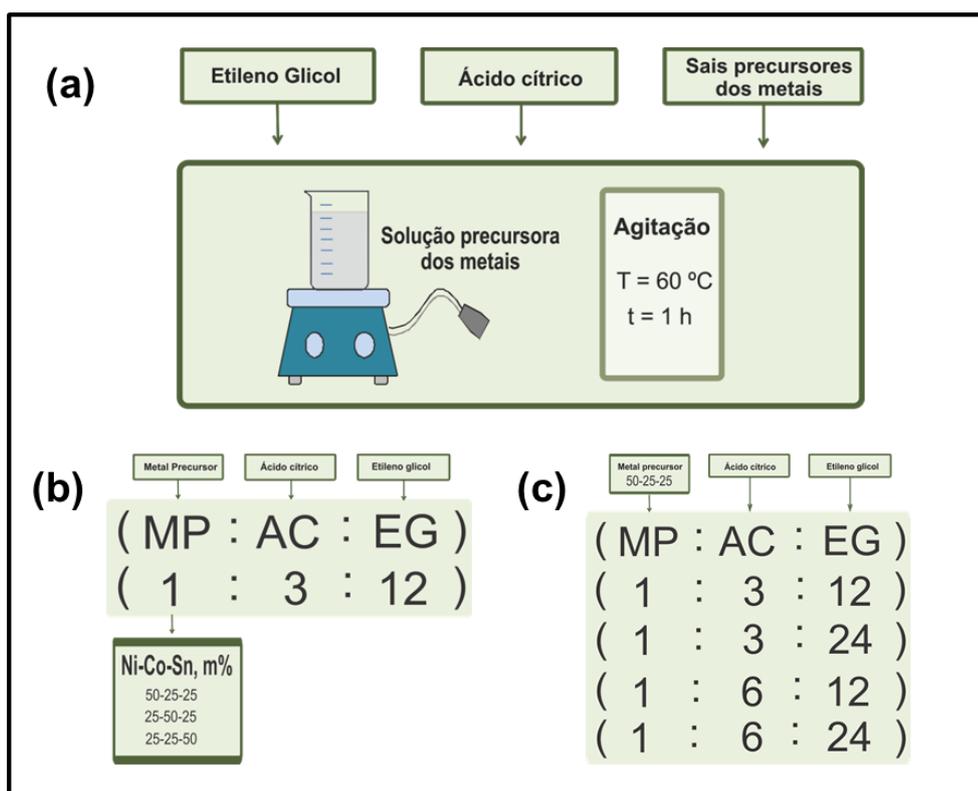


Figura 6: (a) Esboço do método de obtenção da solução precursora dos metais, (b) planejamentos fatoriais para determinar a melhor porcentagem mássica dos sais e, (c) planejamentos fatoriais para determinar a melhor quantidade de AC e EG.

4.1.2 Preparação do eletrodo na forma de filme

A solução precursora da mistura de óxidos idealizada quanto a melhor combinação percentual dos três metais e proporção molar dos agentes quelante e polimerizador, foi depositada sobre um substrato (coletor de corrente) com auxílio de um pincel. A preparação do eletrodo é mostrada na Figura 7. O substrato utilizado foi de titânio (TiBrazil) com área superficial de 1 cm^2 e 99,7% de pureza que previamente passou por um processo de jateamento de areia para remoção de impurezas e aumento da rugosidade e um tratamento térmico, onde o ácido oxálico 10% (m/v) foi levado a fervera e mantido durante 20 min. O tratamento térmico teve o objetivo de melhorar a aderência superficial.

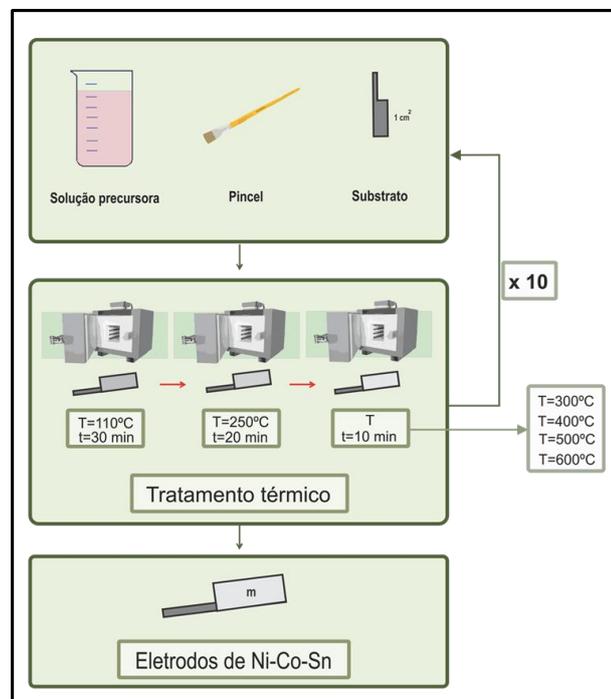


Figura 7: Esboço do processo de preparação do eletrodo de óxido ternário na forma de filme.

Após a deposição, o substrato foi levado então ao tratamento térmico com auxílio de três muflas. Inicialmente foi colocado na mufla à temperatura de 110 °C durante 30 min para remoção de umidade. Depois com auxílio de uma pinça metálica e imediatamente após a retirada da primeira mufla, foi colocado na segunda mufla que estava na temperatura de 250 °C durante 20 min para formação do polímero. Após a formação do polímero, foi imediatamente colocada na colocada na terceira mufla que estava em uma das quatro temperaturas de calcinação estudadas, 300, 400, 500 e 600 °C, por 10 min. Este processo de deposição foi repetido por 10 vezes para aumentar a espessura da camada e a massa de óxido depositado. Ao final do tratamento térmico verificou-se a formação de um filme da mistura ternária de óxidos Ni-Co-Sn. A escolha da temperatura de calcinação também levou em conta desempenho capacitivo nos testes preliminares de voltametria.

4.1.3 Preparação do eletrodo na forma de pó

A solução precursora com a melhor combinação de composições e temperatura de calcinação para a forma filme foi utilizada como referência para a síntese na forma de pó. A mistura ternária foi obtida na composição mássica com maioria de níquel, Ni50, preparada na composição molar entre os metais e agentes quelante e polimerizador de 1:3:12 (MP:AC:EG). Diferente da forma filme, a solução foi direta para o tratamento térmico de acordo com a Figura 8. A solução foi adicionada a um cadinho, onde inicialmente foi pré-tratada a 250 °C por 2 h e posteriormente calcinada a 400 °C para formação do óxido ternário.

A deposição da mistura de óxidos na forma de pó sobre o eletrodo foram baseadas nas metodologias de Xie *et al.* (2012) e Wang R.T. *et al.* (2012), e envolveu a preparação de uma mistura homogênea de óxido ternário (85 m%) como a massa ativa, carbono condutor (10 m%) e polytetrafluorethylene (PTFE, 5 m%) como agente ligante, dispersos em álcool para produzir uma pasta que foi depositada sobre o substrato de titânio também com a ajuda de um pincel. O processo consistiu em depositar a pasta e esperar alguns minutos para o solvente evaporar, e assim o processo foi repedido até o total consumo da pasta, originando o eletrodo de uma mistura de óxido ternário.

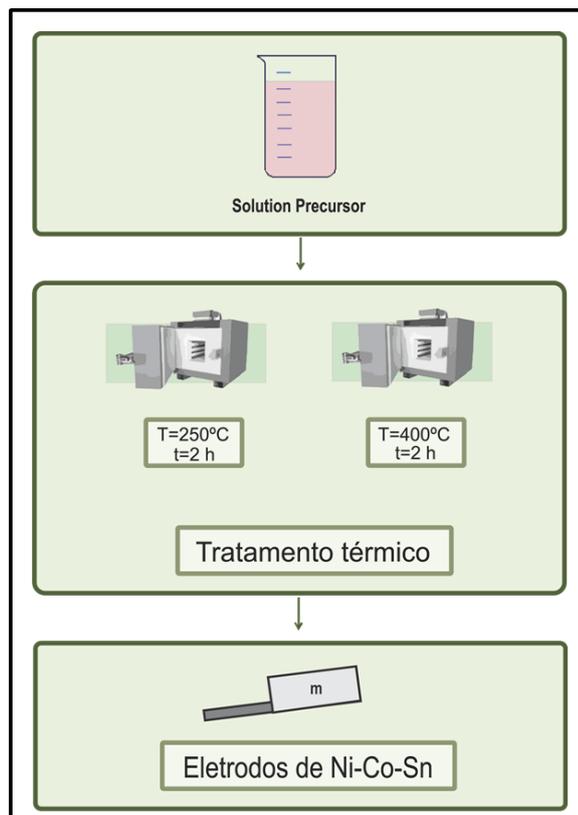


Figura 8: Esboço do processo de preparação do eletrodo de óxido ternário na forma de pó.

4.2 Técnicas de Caracterização

4.2.1 Técnicas de Caracterização Físicas

A morfologia da mistura do óxido ternário Ni-Co-Sn foi avaliada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) usando equipamento modelo JEOL JMS6360-Lv. Para identificar as fases e verificar a cristalinidade do óxido ternário, foi utilizado o difratômetro de raios X, Rigaku 120 com radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$) e ângulo de varredura 2θ variando de 20 a 70° com velocidade de varredura de 2° min^{-1} para todos os eletrodos.

Os tamanhos de cristalito foram calculados pela equação de Debye-Scherrer:

$$d = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (2)$$

onde d é o tamanho do cristalito, K é o fator de forma (assume o valor de 0,89 para sólidos esféricos), λ é o comprimento de onda do raio X de Cu ($1,542 \text{ \AA}$), θ é o ângulo de difração de Bragg e β é a largura do pico da fase.

4.2.2 Técnicas de Caracterização Eletroquímicas

A caracterização eletroquímica foi realizada utilizando um potenciostato/galvanostato Autolab (PGSTAT 302N) em uma célula convencional de compartimento único para três eletrodos, o contra eletrodo de platina, o eletrodo de referência (Ag/AgCl/saturado KCl) e o eletrodo de trabalho previamente preparado. O

eletrólito aquoso de KOH foi utilizado nos experimentos nas concentrações de 6 e 1 mol L⁻¹ para as formas filme e pó, respectivamente. As técnicas eletroquímicas empregadas nas avaliações dos eletrodos foram voltametria cíclica, espectroscopia de impedância eletroquímica e carga e descarga galvanostática.

4.2.2.1 Voltametria cíclica

Os voltamogramas foram obtidos à temperatura de 25 °C nas velocidades de varredura de 1, 5, 10 e 25 mV s⁻¹ nas faixas de potenciais de trabalho que dependeram da composição do metal presente no eletrodo. Foram utilizadas as faixas de potenciais de -0,10 a 0,50 V para os eletrodos que continham em maior quantidade tanto o Ni quanto o Sn, Ni50 e Sn50. A faixa de potencial de 0,15 a 0,65 V foi utilizada para mistura que continha maior proporção mássica o Co, Co50.

Os valores de capacitância específica para os eletrodos foram obtidos através da equação (Vijayakumar S. *et al.* 2013 e Hu *et al.* 2013):

$$C_E = \frac{Q}{2\Delta V m} \quad (3)$$

onde: ΔV é a janela de potencial, m é a massa e Q é a carga.

4.2.2.2 Espectroscopia de impedância eletroquímica

Os testes espectroscópicos de impedância eletroquímica foram conduzidos com auxílio de um módulo analisador de resposta de frequência acoplado ao Autolab modelo FRA. Após polarização de 300 s, os espectros foram obtidos no intervalo de frequência de 10 mHz a 10 kHz onde foi aplicada uma perturbação alternada de 10 mV de pico a pico.

A curva de uma impedância eletroquímica característica de um material pseudocapacitivo consiste de um semicírculo seguido de uma reta de acordo com a Figura 9. O início do semicírculo com a parte real indica a resistência da solução (R_s), que é a combinação das resistências iônica e eletrônica, resistência intrínseca do eletrodo e a resistência de contato do eletrodo/coletor de corrente (Pell e Conway, 1996). O diâmetro do semicírculo na região de alta frequência dá o valor da resistência de transferência de carga (R_{tc}) e ocorre devido aos processos redox na superfície do eletrodo (Béguin e Frackowiak, 2013). A inclinação da reta após o semicírculo na região de baixa frequência indica se o processo capacitivo é controlado ou não pela difusão. Se a inclinação for próxima de 90° com o eixo real (Figura 9a) o processo capacitivo não é controlado pela difusão, já se for próximo de 45° (difusão semi-infinita de Warburg) com o eixo real (Figura 9b) o processo capacitivo é controlado por difusão (Wu *et al.* 2011).

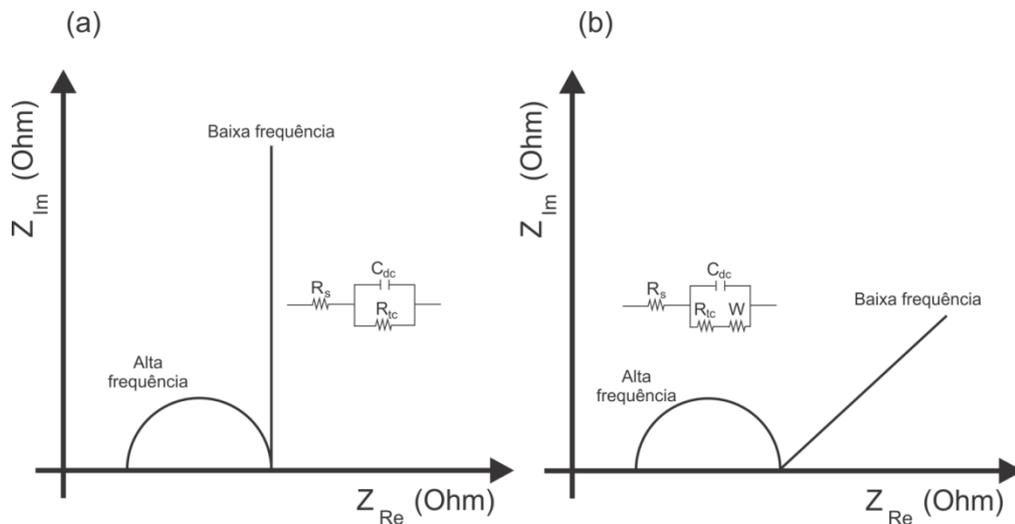


Figura 9: Diagrama de Nyquist e respectivos circuitos do tipo Randles para um processo capacitivo (a) sem resistência difusiva e (b) com resistência difusiva (difusão semi-infinita de Warburg) [Adaptado de Béguin e Frackowiak, 2013].

Os dados de impedância foram utilizados para analisar a potência complexa associada do eletrodo e determinar os pontos em que seu comportamento passa de capacitor para resistor. A potência de um circuito elétrico é a taxa de fluxo de energia passando em um determinado ponto do circuito. Em circuito de perturbação alternada um elemento que estoca energia semelhante a um capacitor pode resultar em um fluxo de energia com reversões periódicas de direções. Nesses circuitos, a energia total é a soma da energia transferida em uma direção e a energia estocada. A potência total (S) associada a essa energia pode ser expressa na forma complexa como a soma da a parte real, potencia transferida ou potencia ativa (P), e a parte imaginária, potencia estocada ou potência reativa (Q), como segue (Taberna, Simon e Fauvarque, 2003, Randriamahazaka e Asaka, 2010 e Singh e Chandra, 2015):

$$S(\omega) = P(\omega) + jQ(\omega) \quad (4)$$

A potencia ativa (P) e potência reativa (Q) são dadas, respectivamente, pelas equações a seguir.

$$P(\omega) = \omega C''(\omega) \left| \frac{\Delta V_{max}}{\sqrt{2}} \right| \quad (5)$$

$$Q(\omega) = \omega C'(\omega) \left| \frac{\Delta V_{max}}{\sqrt{2}} \right| \quad (6),$$

onde ΔV_{max} sendo a perturbação alternada igual a 10 mV e ω é a frequência angular igual a $2\pi f$. C' e C'' correspondem a parte real e imaginária da capacitância complexa $C(\omega)$ [$C(\omega)=C'(\omega) - jC''(\omega)$] calculados pelas equações a seguir:

$$C'(\omega) = -\frac{Z''(\omega)}{\omega |Z(\omega)|^2} \quad (7)$$

$$C''(\omega) = \frac{Z'(\omega)}{\omega |Z(\omega)|^2} \quad (8)$$

onde $Z'(\omega)$ e $Z''(\omega)$ são as respectivas partes real e imaginária da impedância complexa $Z(\omega)$ [$Z(\omega)=Z'(\omega) + jZ''(\omega)$].

Um capacitor ideal apresenta somente a parte imaginária, ou potência reativa (Q) e a equação 3 fica $S(\omega) = jQ(\omega)$, enquanto que, em resistores ideais há somente a parte real, ou potência ativa (P) e a equação 3 fica $S(\omega) = P(\omega)$. Nos espectros de impedância de materiais eletrodos, as características resistivas ocorrem na região de alta frequência e as características capacitivas na região de baixa frequência. Nas baixas frequências a potência reativa $Q(\omega)$ domina a resposta da

potência e nas altas frequências é observado o oposto, a potência ativa $P(\omega)$ domina a resposta da potência (Ganesh, Pitchumani e Lakshminarayanan, 2006).

4.2.2.3 Carga e descarga galvanostática

Os testes de carga e descarga galvanostática foram conduzidos nas densidades de corrente de 1 e 3 mA cm⁻², faixa de potencial correspondente da composição utilizada e em eletrólito de KOH 6 mol L⁻¹. Os dados obtidos foram utilizadas para obtenção dos valores de capacitância específica (C_E), energia específica (E_E), potência específica (P_E) e eficiência Coulômbica (η) de acordo com as equações (9)-(12) a seguir (Yan *et al.* 2013 e Jagadale, Dubal e Lokhand, 2012),

$$C_E = \frac{2I t_d}{\Delta V m} \quad (9)$$

$$E_E = \frac{I \Delta V t_d}{2 m} \quad (10)$$

$$P_E = \frac{E_E}{t_d} \quad (11)$$

$$\eta = \frac{t_d}{t_c} \quad (12)$$

onde: ΔV é a janela de potencial, m é a massa, I é a corrente de descarga, t_c é o tempo de descarga e t_d o tempo de carga.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Avaliações morfológica e estrutural da mistura ternária de óxidos

5.1.1 Eletrodo obtido na forma de filme

5.1.1.1 Caracterização morfológica do filme

A Figura 10 mostra as micrografias obtidas para os eletrodos de filmes das misturas ternárias de óxidos nas porcentagens mássicas Ni50, Co50 e Sn50 ampliadas 10000 vezes. As micrografias mostradas revelam superfícies com aspectos diferentes para as três composições mássicas. Verifica-se que a maior quantidade do óxido de níquel na mistura ternária, Ni50, favoreceu o aspecto constituído por inúmeras rachaduras e fendas na superfície do material eletrodo que são chamadas de morfologia de “crack” ou “barro rachado”. Segundo Trasatti e Grady (1991) e Trasatti (1994) esse aspecto resulta do choque térmico e tensões mecânicas superficiais da mistura de óxido que surge durante o processo de calcinação e confere aos eletrodos alta área superficial. Segundo Terezo e Pereira (2002), essa morfologia de “barro rachado” é comumente encontrada em ânodos dimensionalmente estáveis, eletrodos com óxidos de metais aderidos em um substrato inerte. Os filmes com porcentagens mássicas superior de cobalto e estanho, Co50 e Sn50, também apresentaram rachaduras e fendas, porém em menores quantidades.

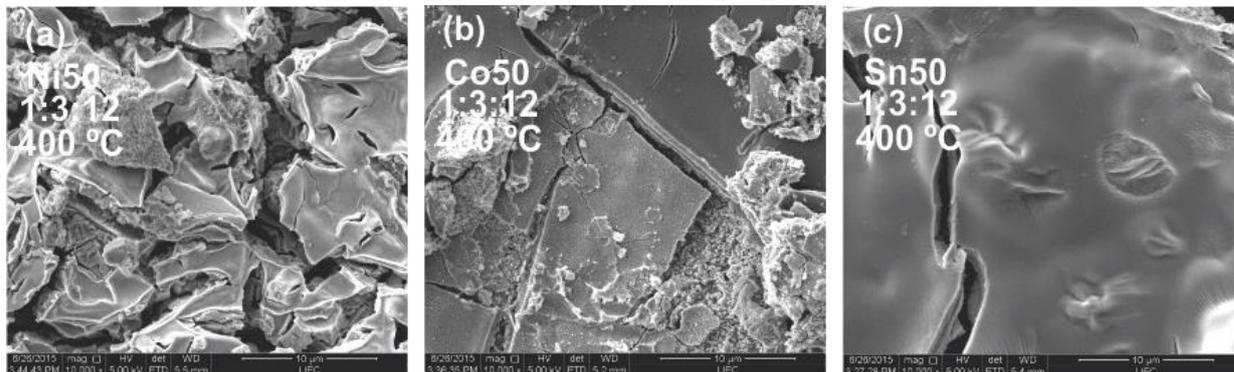


Figura 10: Microscopias eletrônicas de varredura para a mistura de óxidos em porcentagens mássicas diferentes, Ni50, Co50 e Sn50, ampliadas 10000 vezes.

Microscopias eletrônicas de varredura para a mistura de óxidos em porcentagem mássica Ni50 e diferentes relações molares entre o agente quelante, AC, e o agente polimerizador, EG, são mostradas na Figura 11. A morfologia de “barro rachado” se manteve com o aumento somente do agente polimerizador (Figura 11b), porém com rachaduras e fendas mais alargadas, possivelmente associadas à maior quantidade de material orgânico. Os aumentos nas proporções molares dos agentes quelante e polimerizador (Figura 11d) provocaram uma grande mudança na superfície, que aparentemente ficou mais compacta, sem a presença de trincas e rachaduras superficiais.

A Figura 12 mostra as microscopias eletrônicas de varredura para a mistura de óxidos ternária em porcentagem mássica Ni50 calcinadas em diferentes temperaturas. As imagens mostram que houve uma mudança acentuada de morfologia da passagem da temperatura de calcinação de 300 °C para temperatura de 600 °C. Na temperatura de 300 °C aparecem pequenas esferas crescidas ao longo da superfície. O aumento para temperatura de 400 °C causou uma acentuada mudança na superfície provocando o aparecimento de rachaduras e fendas,

morfologia de “barro rachado”. Aparentemente o aumento da temperatura para 500 °C provocou o aumento das tensões e choques térmicos sobre as fendas e rachaduras, e assim aumentando a ‘erosão’ da superfície do ‘barro’ e fazendo com que a morfologia tenha um aspecto de aglomerados com tamanhos e formas diferentes. Já na temperatura de 600 °C, comparando com a temperatura de 500 °C, o filme aparentemente apresentou ausência do material superficial em algumas regiões.

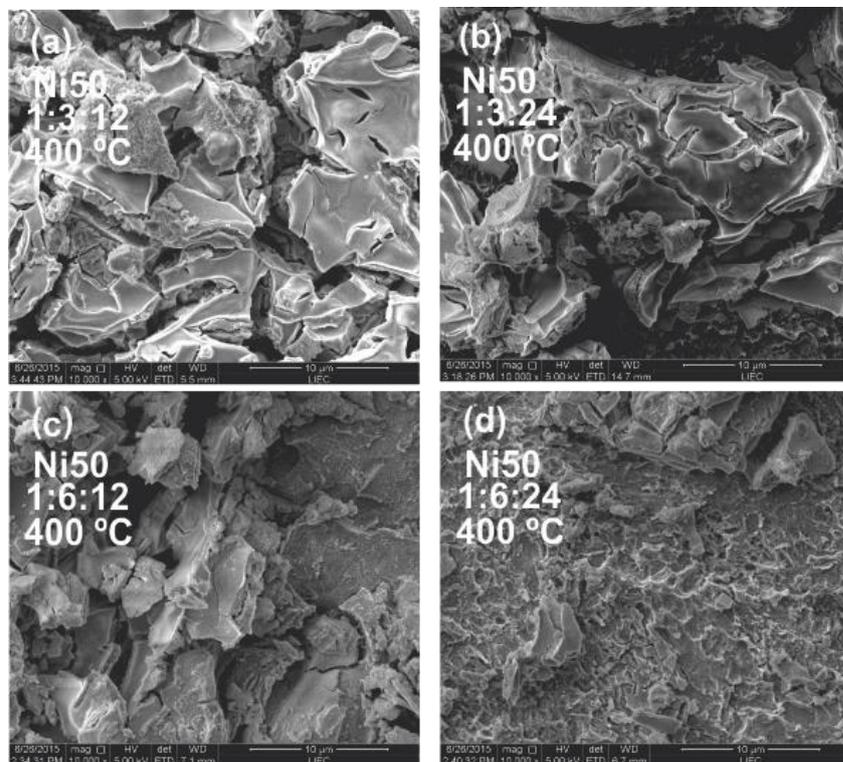


Figura 11: Microscopias eletrônicas de varredura para a mistura de óxidos em porcentagem mássica Ni50 e diferentes relações molares entre o agente quelante, AC, e o agente polimerizador, EG, ampliadas 10000 vezes.

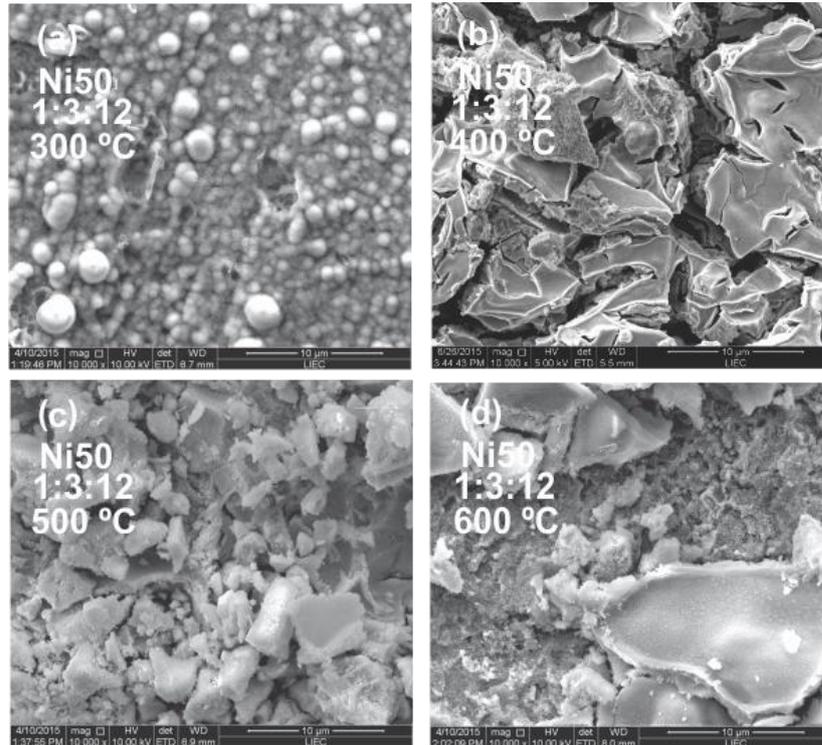


Figura 12: Microscopias eletrônicas de varredura para a mistura de óxidos em porcentagem mássica Ni50 calcinadas em diferentes temperaturas e ampliadas 10000 vezes.

5.1.1.2 Caracterização estrutural

A Figura 13 mostra os difratogramas para a mistura de óxidos ternários obtidos nas diferentes porcentagens mássicas Ni50, Co50 e Sn50. Os picos de difração centrados nos valores 2θ iguais a $31,0$, $35,2$ e $62,9^\circ$ foram comuns para todas as porcentagens mássicas e correspondem às fases NiCo_2O_4 , Co_2SnO_4 e NiO , respectivamente. Os picos centrados em 2θ iguais a $36,5$ e $43,9^\circ$ das composições Ni50 e Sn50 e correspondem as fases Co_3O_4 e NiCo_2O_4 . Os picos tem grande concordância com os espectros padrões Co_3O_4 (JCPDS 42-1467 - Cubico), NiCo_2O_4 (JCPDS 02-1074 - Cubico), Co_2SnO_4 (JCPDS 29-0514 - Cubico) e NiO (JCPDS 04-

1445 – Cubico). Os picos de difração em 38,2, 40,0 e 52,9° correspondem ao substrato de titânio.

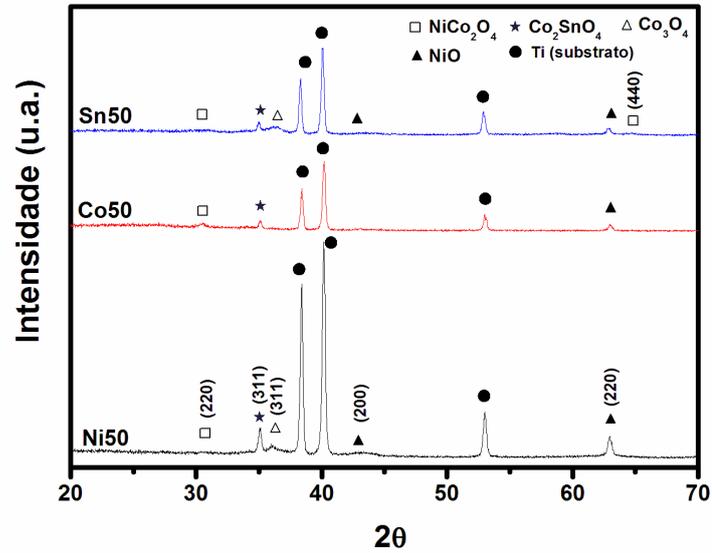


Figura 13: Difratogramas de raios-x para as misturas de óxidos ternários obtidos nas porcentagens mássicas Ni50, Co50 e Sn50.

A Tabela 6 mostra o tamanho de cristalito das fases, calculado pela equação de Debye-Scherrer (Equação 2), número do cartão padrão JCPDS utilizado e os planos de difração identificados.

Tabela 6: Informações das fases, planos de difração e tamanho de cristalitos das respectivas fases nas diferentes porcentagens mássicas Ni50, Co50 e Sn50.

Fases	Cartão JCPDS	Planos	Tamanho de cristalito de cada fase (nm)		
			Ni50	Co50	Sn50
NiCo ₂ O ₄	02-1074	220	49,1	14,8	38,1
		440	x	x	11,2
Co ₂ SnO ₄	29-0514	311	32,5	31,3	26,6
Co ₃ O ₄	42-1467	311	20,9	x	12,9
NiO	04-1445	200	9,1	x	8,2
		220	23,2	28,3	22,6

A Figura 14 mostra que o efeito dos aumentos das quantidades dos agentes quelantes e polimerizador, AC e EG, causaram modificação nas quantidades das fases e planos de difração dessas fases. Quando somente o agente quelante teve sua proporção aumentada (composição molar 1:6:12) ocorreu o desaparecimento da fase Co₃O₄ centrada em 2 θ igual a 36,5° e o aparecimento da fase SnO₂ em dois planos com picos centrados em 2 θ iguais 26,1 e 34,0°. Quando aumentada somente a proporção do agente polimerizador (composição molar 1:3:24) ocorreu uma diminuição da maioria dos picos, com excessão dos picos centrado em valores 2 θ iguais 35,2 e 62,9° que correspondem às fases Co₂SnO₄ e NiO. Já aumento das duas quantidades (composição molar 1:6:24) provocou a diminuição das fases Co₃O₄ e NiO centrados em 2 θ iguais 36,5 e 43,9°.

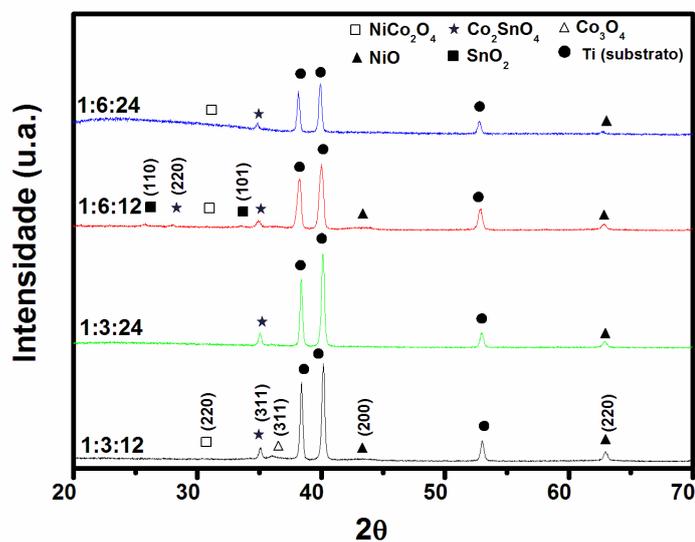


Figura 14: Difratoigramas de raios-x para as misturas de óxidos ternários obtidos nas diferentes composições molares da solução precursoras.

Os tamanhos de cristalito referentes às fases para o planejamento fatorial que avaliou as proporções molares da solução precursora são mostrados na Tabela 7.

Tabela 7: Informações das fases, planos de difração e tamanho de cristalitos das respectivas fases nas diferentes composições molares da solução precursora da mistura de óxidos.

Fases	Cartão JCPDS	Planos	Tamanho de cristalito de cada fase (nm)			
			1:3:12	1:3:24	1:6:12	1:6:24
SnO ₂	41-1445	110	X	x	14,2	x
		101	X	x	15,3	x
Co ₂ SnO ₄	29-0514	220	X		16,7	x
		311	32,5	31,3	20,1	41,8
NiCo ₂ O ₄	02-1074	220	49,1	x	58,9	35,3
Co ₃ O ₄	42-1467	311	20,9	x	x	x
NiO	04-1445	200	9,1	x	8,3	x
		220	23,2	19,6	18,8	21,5

O comportamento estrutural do filme da mistura ternária com a temperatura de calcinação pode ser verificado na Figura 15. A fase Co_2SnO_4 foi comum em todas as temperaturas. Os difratogramas correspondentes às temperaturas de calcinação de 400 e 500 °C, apresentarem diferenças nas fases NiCo_2O_4 que só apareceu em 400 °C e SnO_2 que apareceu para temperatura superior a 500 °C. A temperatura de 600 °C se difere da temperatura de 500 °C por não apresentar a fase NiO .

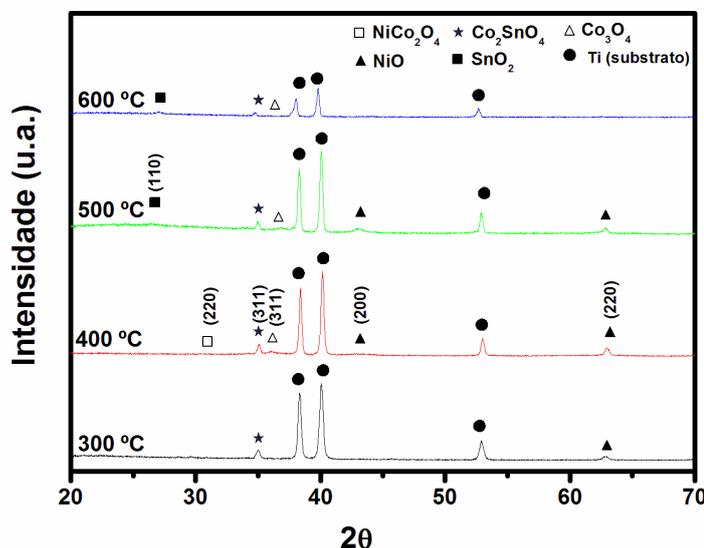


Figura 15: Difratogramas de raios-x para as misturas de óxidos ternários de óxidos obtidos em diferentes temperaturas de calcinação, de 300 a 600 °C.

Tabela 8: Informações das fases, planos de difração e tamanho de cristalitos das respectivas fases para diferentes temperaturas de calcinação.

Fases	Cartão JCPDS	Planos	Tamanho de cristalito de cada fase (nm)			
			300 °C	400 °C	500 °C	600 °C
SnO_2	41-1445	110	x	x	17,3	9,8
NiCo_2O_4	02-1074	220	x	49,1	x	x
Co_2SnO_4	29-0514	311	26,8	32,5	27,4	28,3
Co_3O_4	42-1467	311	x	20,9	9,1	47,2
NiO	04-1445	200	x	9,1	9,6	x
		220	18,2	23,2	22,4	x

Os tamanhos de cristalito referentes às fases para o planejamento fatorial que avaliou as temperaturas de calcinação são mostrados na Tabela 8.

5.1.2 Eletrodo obtido na forma de pó

5.1.2.1 Caracterização morfológica do pó

A superfície morfológica para eletrodo da mistura ternária de óxidos na composição Ni50 para a forma de pó é mostrada na Figura 16. A imagem MEV revela a formação de uma mistura de aglomerados heterogêneos com tamanhos, formas e capacidade de absorção/reflexão da luz diferenciada, além de apresentar aspecto cristalino.

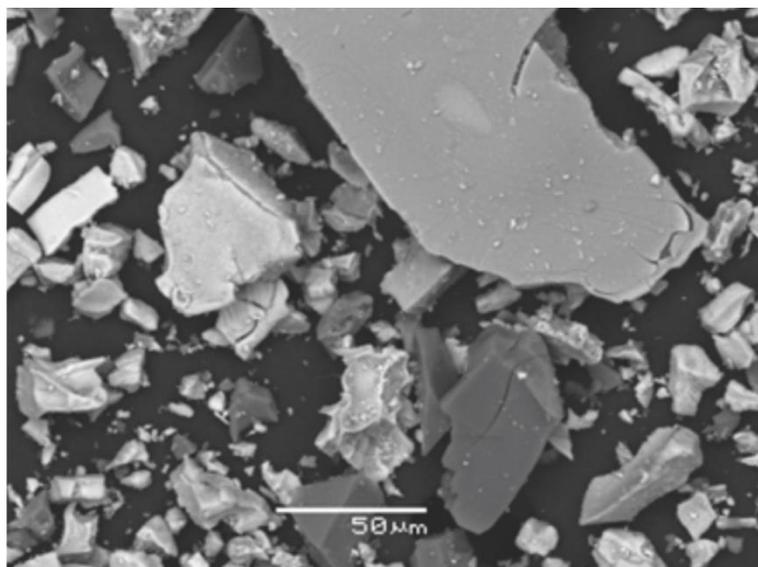


Figura 16: Microscopia eletrônica de varredura para a mistura de óxidos em porcentagem mássica Ni50 na forma de pó ampliada 1000 vezes.

5.1.2.2 Caracterização estrutural do pó

A Figura 17 mostra o difratograma que corresponde ao eletrodo da mistura de óxidos ternária na forma de pó na composição Ni50 suportada sobre o substrato de Ti. Os picos de difração referentes às formas de óxidos foram amplos e com pouca definição, que corresponde a características de baixa cristalinidade segundo Unuma *et al.* (2004). Como aparentemente as micrografias revelam certa cristalinidade, possivelmente o carvão adicionado na confecção do eletrodo tenha provocado a diminuição da definição dos picos de difração associados às fases presentes. Os picos centrados nos valores 2θ iguais a $25,6^\circ$ e $34,1^\circ$ correspondem à fase SnO_2 com os planos de difração 110 e 101. As fase NiCo_2O_4 , Co_2SnO_4 e Co_3O_4 apareceram em 2θ próximos a $30,3$, $35,1$ e $37,1^\circ$, respectivamente. O NiO aparece com os planos de difração 200 e 220 em picos centrados aproximadamente em 2θ iguais a $43,3$ e $63,2^\circ$.

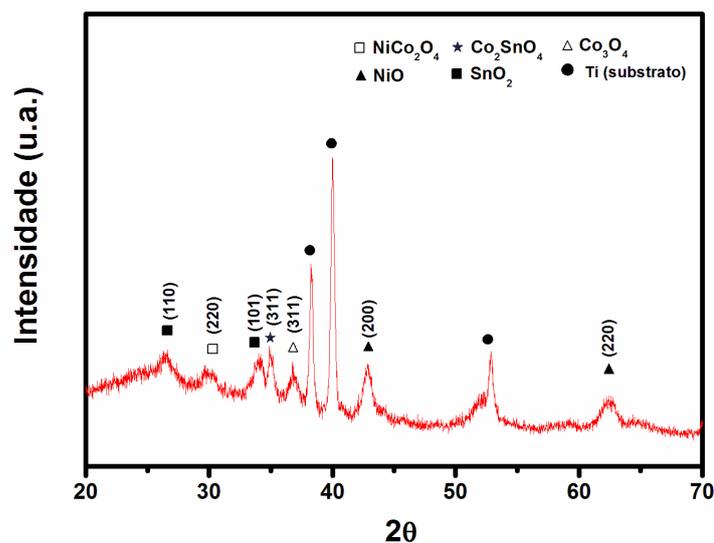


Figura 17: Difratograma de raios-x para a mistura ternários de óxidos obtidos na forma de pó.

As informações quanto às fases, planos de difração, cartão JCPDS e tamanho de cristalito para o difratograma da mistura ternária de óxidos na forma de pó pode ser visualizado na Tabela 9.

Tabela 9: Informações das fases, planos de difração e tamanho de cristalitos das respectivas fases para mistura ternária de óxidos na forma de pó.

Fases	Cartão JCPDS	Planos	Tamanho de cristalito de cada fase (nm)
SnO ₂	41-1445	110	7,2
		101	7,5
Co ₂ SnO ₄	29-0514	311	14,1
NiCo ₂ O ₄	02-1074	220	6,1
Co ₃ O ₄	42-1467	311	8,7
NiO	04-1445	200	9,2
		220	8,6

5.2 Avaliações eletroquímicas da mistura ternária de óxidos

5.2.1 Óxido ternário depositado na forma de filme

5.2.1.1 Voltametria cíclica

A técnica da voltametria cíclica foi utilizada para avaliar os eletrodos dos filmes obtidos inicialmente nas diferentes composições mássicas quanto aos metais precursores dos óxidos utilizados. Os voltamogramas para os eletrodos com composições mássicas Ni50, Co50 e Sn50 nas velocidades de varredura de 1, 5 10 e 25 mV s⁻¹, em eletrólito de KOH 6 M, podem ser visualizados nas Figuras de 18-20. De maneira geral os voltamogramas apresentaram formas que são característicos dos materiais que são fortemente governados por processos Faradaicos, com picos distintos e definidos referentes às reações de oxidação e redução. Segundo Zhang *et*

al. (2013), esses tipos de curvas são diferentes da forma retangular fechada dos materiais que armazenam energia através de processos não-Faradaicos.

Para os eletrodos de composições mássicas Ni50 e Co50 (Figuras 18 e 19), os voltamogramas mostram que os aumentos das velocidades de varredura causaram uma diminuição da definição e da simetria dos picos de oxidação e redução, além de provocar um deslocamento desses picos para maiores potenciais. Segundo Tummala, Guduru e Mohanty (2012) o deslocamento de picos de oxidação para maiores potenciais e picos de redução para menores potenciais podem estar relacionado com condutividade e com a polarização do eletrodo. A diminuição da definição das curvas com o aumento da velocidade de varredura possivelmente foi causado pela diminuição do acesso dos íons OH^- no material ativo do eletrodo. Segundo Meher e Rao (2011), uma velocidade de varredura maior limita a difusão dos íons OH^- e permite o acesso dos íons somente na superfície externa, já numa velocidade menor, os íons podem acessar também o interior dos poros. Já a simetria entre os picos de oxidação e redução sugere boa reversibilidade dos processos de oxidação e redução na superfície acessível do eletrodo segundo Pu *et. al.* (2014).

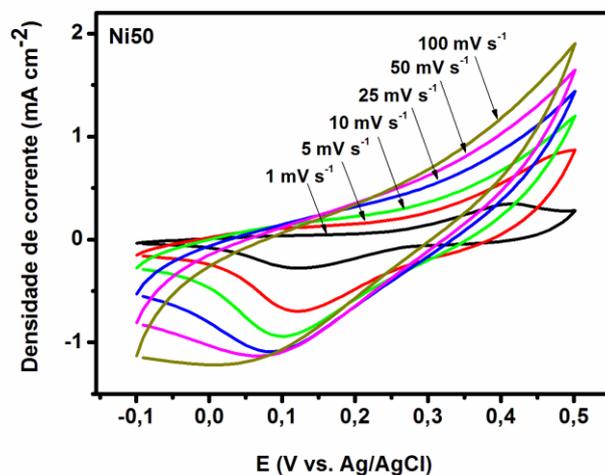


Figura 18: Voltamogramas cíclicos para mistura ternária de óxidos obtido na percentagem mássica Ni50 na faixa de potencial de -0,1 a 0,5 V nas velocidades de varredura de 1, 5, 10, 25, 50 e 100 mV s⁻¹.

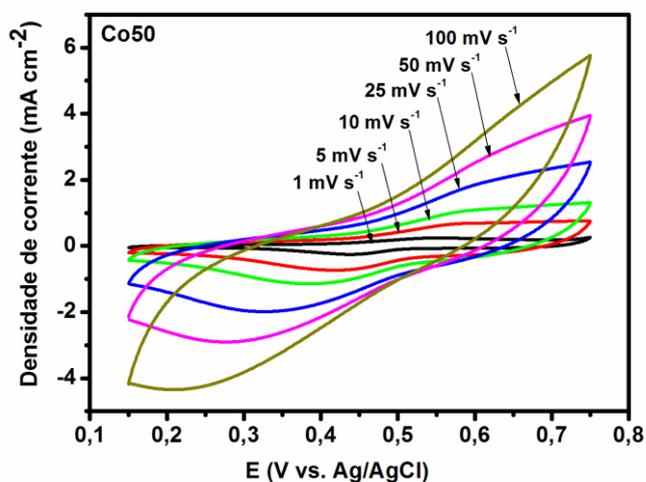


Figura 19: Voltamogramas cíclicos para a mistura ternária de óxidos obtido na percentagem mássica Co50 na faixa de potencial de -0,15 a 0,75 V nas velocidades de varredura de 1, 5, 10, 25, 50 e 100 mV s⁻¹.

Para o eletrodo de composição mássica Sn50 (Figura 20) a definição dos picos também melhorou com a diminuição da velocidade de varredura, porém a assimetria entre os picos de oxidação e redução se manteve com a variação da velocidade de varredura. Segundo Meher e Rao (2011), a falta de simetria nos voltamogramas pode estar associada além da irreversibilidade dos processos de oxidação e redução, também à alterações na polarização e resistência ôhmica dos eletrodos durante os processos Faradaicos.

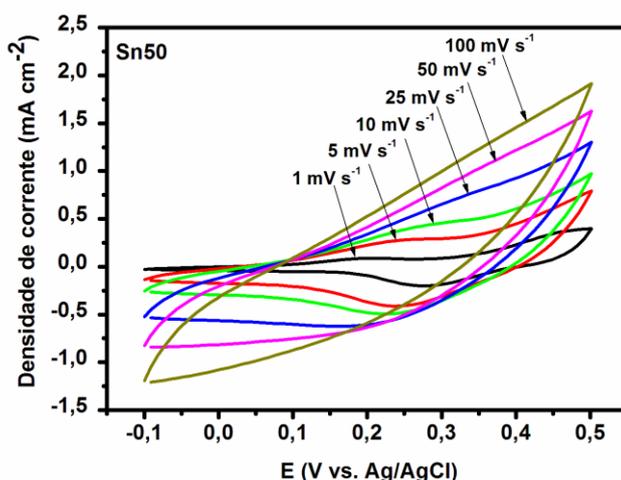


Figura 20: Voltamogramas cíclicos para a mistura ternária de óxidos obtido na porcentagem mássica Sn50 na faixa de potencial de -0,1 a 0,5 V nas velocidades de varredura de 1, 5, 10, 25, 50 e 100 mV s⁻¹.

Os valores obtidos para capacitância específica (de acordo com a equação 3) para os eletrodos nas composições Ni50, Co50 e Sn50 em várias velocidades de varredura são mostrados na Tabela 10. Verifica-se que a composição Ni50 foi a que apresentou os melhores valores de capacitância em todas as velocidades de varredura estudadas. Ao relacionar esses dados às imagens MEV, verifica-se que a

maior quantidade de rachaduras e fendas conferiu aumento de área superficial e favoreceu o armazenamento de energia.

Tabela 10: Valores de capacitância específica para os eletrodos nas composições mássicas Ni50, Co50 e Sn50 nas várias velocidades de varredura estudadas.

Velocidade de varredura (mV s ⁻¹)	Capacitância específica (F g ⁻¹)		
	Ni50	Co50	Sn50
1	348,5	148,5	91,5
5	167,3	100,5	46,5
10	120,9	83,3	32,1
25	65,6	60,5	18,9
50	38,1	44,1	15,2
100	21,2	30,9	11,7

A Figura 21 mostra o comportamento da capacitância específica mostrada na Tabela 10 com o inverso da raiz quadrada velocidade de varredura (Singh e Chandra, 2015) para as composições Ni50, Co50 e Sn50. A extrapolação da linearização dos valores de capacitância para as três composições quando o inverso da raiz quadrada velocidade tende a zero fornece o valor de capacitância originada eletrostaticamente e conhecida como capacitância de dupla camada (por adsorção) próximo da superfície do eletrodo. As retas extrapoladas na posição de velocidade de varredura de 1 mV s⁻¹ indicam que para as composições Ni50 e Sn50 a capacitância foi exclusivamente devido às reações Faradaicas, ou pseudocapacitância, devido sua tendência ao zero. Já a composição Co50 apresentou aproximadamente 77,2 % de sua capacitância devido à pseudocapacitância e 22,8% devido aos processos de adsorção na região de dupla camada elétrica, ou processos não-Faradaico. Segundo Singh e Chandra (2015) isso ocorre devido à pequena velocidade dos processos pseudocapacitivos.

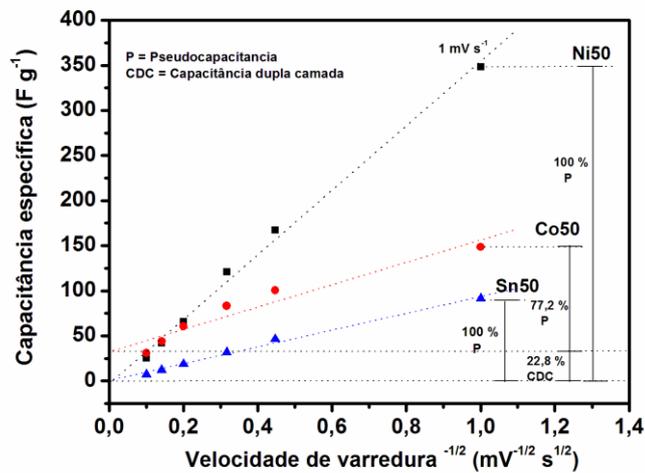


Figura 21: Quantificação da pseudocapacitância e capacitância de dupla camada elétrica para as porcentagens mássicas Ni50, Co50 e Sn50.

A Figura 22 mostra a comparação dos voltamogramas normalizados nas composições mássicas Ni50, Co50 e Sn50 para velocidade de varredura de 1 mV s⁻¹. Nas curvas verifica-se claramente que a composição Co50 apresentou uma faixa de potencial entre 0,15 a 0,75 V, e diferente das composições Ni50 e Sn50, cuja faixa de potencial foi entre -0,1 a 0,5 V. De acordo ainda com a Figura 22, a composição mássica Ni50 também mostrou uma maior área interna às curvas do voltamograma, referente a uma maior densidade de corrente, que segundo Wu *et al.* (2011) são características de uma maior atividade eletroquímica para armazenamento de energia e estão de acordo com os valores de capacitância específica mostrados na Tabela 10 para as várias velocidades de varredura. Os picos de oxidação e redução foram amplos e ficaram centrados em posições diferentes para as três composições mássicas analisadas. As composições Ni50, Co50 e Sn50 apresentaram picos de oxidação e redução centrados próximos de 0,41 e 0,13 V, 0,55 e 0,43 V e 0,18 e 0,25 V, respectivamente.

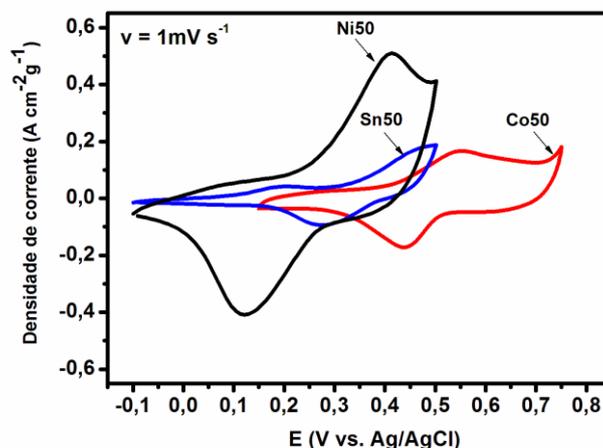
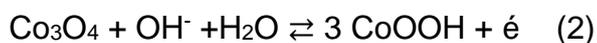


Figura 22: Voltamogramas cíclicos para as misturas ternária de óxidos obtidos nas porcentagens mássicas Ni50, Co50 e Sn50 na velocidade de varredura e 1 mV s⁻¹.

Os picos mostrados pelos perfis voltamétricos da Figura 22, de acordo com os dados obtidos nos difratogramas de raios-x (Figura 13) e com a literatura, possivelmente uma ou mais de uma das fases NiCo₂O₄, Co₃O₄ e NiO sejam as responsáveis pelas reações reversíveis de oxidação e redução principalmente para as composições mássicas Ni50 e Co50, de acordo com as reações (Xia *et al.* 2008, Hsu e Hu.(2013), Aghazadeh *et al.* (2013):



Essas fases aparecem na literatura como picos de oxidação na faixa de potencial de 0,4 V a 0,55 V. Liu *et al.* (2013) sintetizou uma hetero-estrutura de NiCo₂O₄ pelo método hidrotermal, obtendo nos voltamogramas em KOH 2 mol L⁻¹ um

pico de oxidação em 0,5 V para uma faixa de potencial de trabalho de 0,0 a 0,6 V. Hsu e Hu (2013) sintetizaram nanocristais de NiCo_2O_4 por decomposição térmica e obtiveram um pico de oxidação correspondente em 0,4 V para uma faixa de potencial de -0,1 a 0,6 V em NaOH 1 mol L^{-1} . Pan *et al.* (2013) obteve nanofios de NiO com pico de oxidação centrado em 0,45 V para uma faixa de potencial de trabalho de 0,0 a 0,65 V em KOH 2 mol L^{-1} . Xia *et al.* (2008) obteve filmes finos de NiO com pico de oxidação 0,5 V com faixa de potencial de trabalho de 0,2 a 0,65 V em KOH 1 mol L^{-1} . Ji *et al.* obteve nanofios de Co_3O_4 pelo método do solvente livre e verificou o pico de oxidação em 0,5 V para uma faixa de trabalho de 0,0 a 0,6 V em KOH 2 mol L^{-1} .

O fato dos voltamogramas não apresentarem mais de um pico, referentes às reações de (1) a (4) anteriores, não impede a possibilidade da ocorrência de mais de uma das reações anteriormente mostradas, já que há possibilidade de sobreposição dos picos. Zhang *et al.* (2014) obteve nano-flocos de Co_3O_4 pelo método hidrotérmico e avaliou eletroquimicamente em três temperaturas diferentes de eletrólito, -5, 25 e 60 °C. Seus voltamogramas mostraram o aparecimento de dois picos correspondentes às reações anteriores (2) e (4) quando as temperaturas foram -5 e 25 °C e simplesmente um pico para a temperatura de 60 °C que correspondia à sobreposição dos dois picos. Aghazadeh *et al.* (2013) também verificou mesmo comportamento de sobreposição dos picos referentes às reações (2) e (4), ao estudar a obtenção de Co_3O_4 pelo método de deposição catódica. Comportamento semelhante também verificado por Liu *et al.* (2013) ao estudar a obtenção de NiCo_2O_4 , onde justificou o único pico no voltamograma para oxidação como resultado da sobreposição das reações (1) e (4).

O estudo de voltametria cíclica das várias composições molares da solução precursora é mostrado na Figura 23. Nos voltamogramas normalizados pela massa, observa-se que a composição molar 1:3:12 apresentou picos de oxidação e redução bem definidos e evidente diferenças na área interna à curva, que caracteriza uma diferença significativa entre as capacidades de armazenamento de cargas elétricas, como mostrado também na Tabela 11 que mostra os resultados para os valores de capacitância específica da várias composições diferentes. Observa-se ainda pela Figura 23 que à medida que aumentaram as quantidades de AC e EG diminuiu-se a capacidade dos eletrodos em armazenar cargas elétricas. Mesmo que seja para uma mistura de metais, como é o caso deste estudo, os resultados estão de acordo com os dados de Chu e Dunn (1987), que ao estudar óxidos supercondutores encontrou uma relação molar ácido cítrico/metálico de 3:1, para que todo ácido cítrico coordene os íons metálicos. Ao correlacionar com as imagens de microscopia eletrônica de varredura (Figura 11) com os valores mostrados na Tabela 11, verifica-se que houve uma diminuição das trincas e rachaduras com o aumento das quantidades de AC e EG e conseqüente diminuição dos valores de capacitância específica.

Tabela 11: Valores de capacitância específica para os eletrodos nas composição mássica Ni50 nas várias composições molares da solução precursora.

Velocidade de varredura (mV s ⁻¹)	Capacitância específica (F g ⁻¹)			
	1:3:12	1:3:24	1:6:12	1:6:12
1	348,5	47,1	12,1	23,1

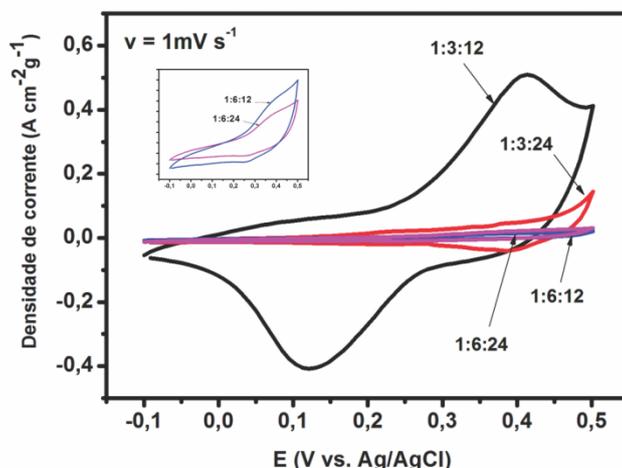


Figura 23: Voltamogramas cíclicos para as misturas ternária de óxidos obtidos nas diferentes composições molares da solução precursoras na velocidade de varredura e 1 mV s^{-1} .

Outro estudo nesse trabalho foi à análise das diferentes temperaturas de calcinação. Os voltamogramas normalizados da mistura ternária de óxidos são comparados na velocidade de varredura de 1 mV s^{-1} e mostrados na Figura 24. Percebe-se também uma diferença significativa nas áreas internas dos voltamogramas. Na temperatura de $400 \text{ }^\circ\text{C}$ a área bastante superior à outras temperaturas, seguido da temperatura de $300 \text{ }^\circ\text{C}$ e, o restante apresentando áreas comparativamente insignificantes. De acordo com as imagens MEV (Figura 12) aparentemente ocorreu uma grande mudança superficial entre as temperaturas de 300 e $400 \text{ }^\circ\text{C}$, muito maior que outras faixas de temperatura. Isso indica que possivelmente na temperatura $300 \text{ }^\circ\text{C}$ os óxidos não haviam sido completamente formados, possuindo possivelmente muita matéria orgânica sem ser decomposta. Já para as temperaturas de 500 e $600 \text{ }^\circ\text{C}$ há inexpressiva atividade de armazenamento de energia observado pela ausência de significativas áreas internas às curvas da Figura 24, indicando que possivelmente a mistura de óxidos esteja mais cristalina e

anidra. Segundo Conway, (1999), essas características são menos ativas para acomodações de cargas elétricas.

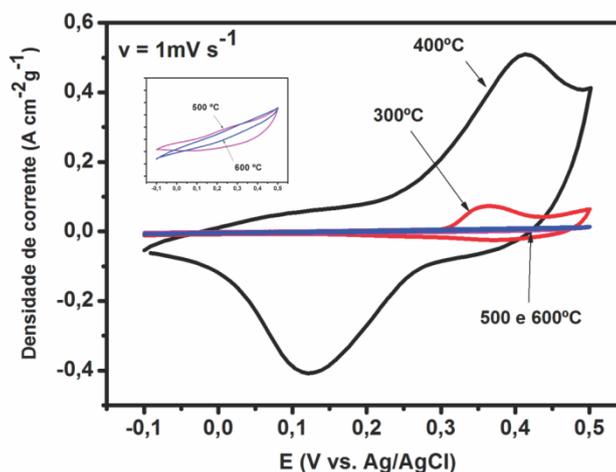


Figura 24: Voltamogramas cíclicos para as misturas ternária de óxidos obtidos nas diferentes temperaturas de calcinação na velocidade de varredura e 1 mV s⁻¹.

5.2.1.2 Espectroscopia de impedância eletroquímica

A técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica foi utilizada para avaliar os processos resistivos e difusivos associados às reações Faradaicas na superfície dos eletrodos. Os gráficos de Nyquist para a mistura de óxido nas três composições mássicas diferentes foram obtidos em diferentes potenciais dentro da faixa de resposta eletroquímica de cada composição a fim de entender o comportamento pseudocapacitivo dos eletrodos estudados. As Figuras 25-27 mostram como resistência de transferência de carga e os processos difusionais dependem do potencial aplicado. Ao avaliar composição mássica Ni50 (Figura 25), verificou-se o melhor comportamento capacitivo no potencial de 0,4 V, ou seja, um

menor diâmetro de semicírculo e uma reta na região de baixa frequência mais inclinada.

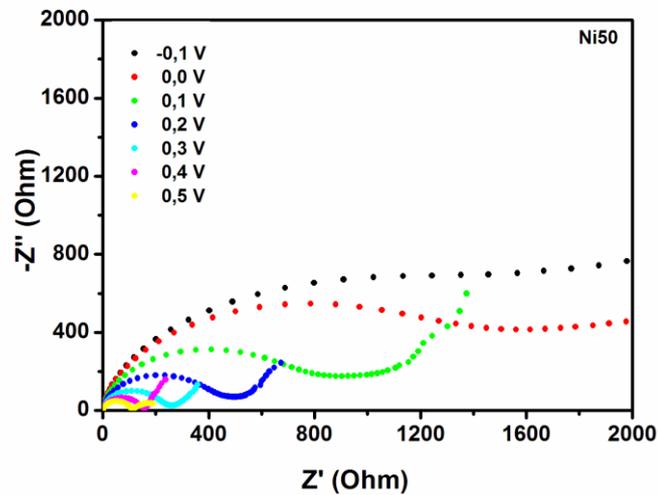


Figura 25: Espectros de impedância eletroquímica em função do potencial para o eletrodo de composição mássica Ni50.

Para a composição Co50 (Figura 26) a melhor característica capacitiva apareceu no potencial de 0,6 V. Já na composição Sn50 (Figura 27) o perfil mais capacitivo ficou no potencial de 0,4 V.

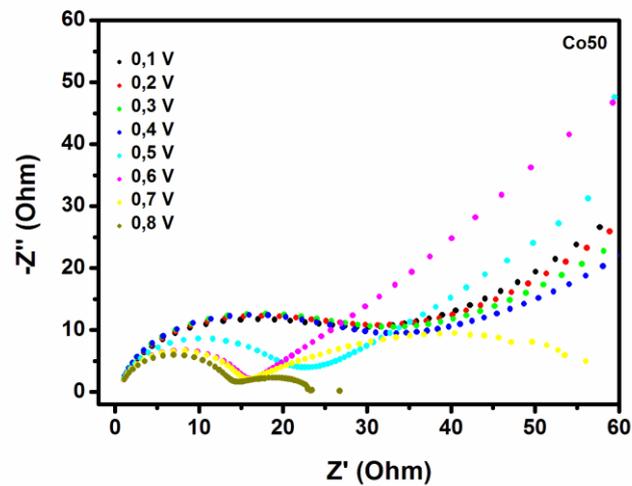


Figura 26: Espectros de impedância eletroquímica em função do potencial para o eletrodo de composição mássica Co50.

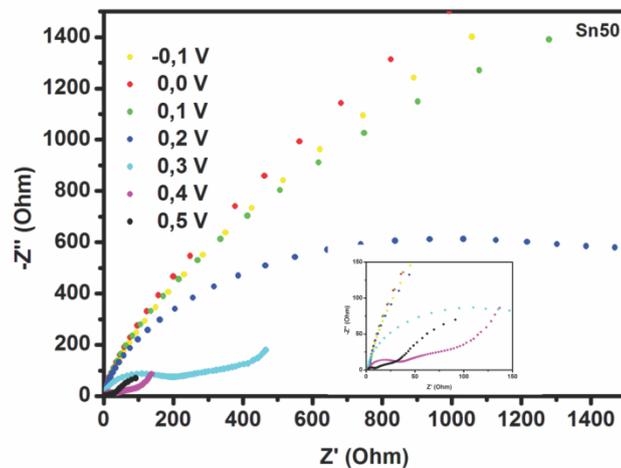


Figura 27: Espectros de impedância eletroquímica em função do potencial para o eletrodo de composição mássica Sn50.

A Figura 28 mostra as comparações dos gráficos de Nyquist nos potenciais com melhores características capacitivas para as três composições mássicas estudadas. Na região de maior frequência, as três composições apresentam praticamente mesma resistência de solução, porém a composição Ni50 apresenta

uma resistência de transferência de carga aproximadamente 10 vezes maior superior ao Co50, aproximadamente 160 Ω . Na região de menor frequência, de acordo com a inclinação da reta, verifica-se que a composição Ni50 apresenta a reta mais inclinada, indicando que o processo capacitivo é pouco controlado pela difusão. Já a composição Co50 que apresentou menor resistência de transferência de carga, apresenta o processo capacitivo controlado por difusão, pois a reta apresenta inclinação próxima de 45°. Esses resultados concordam com os dados de voltametria cíclica que indicaram qualitativamente maiores valores de capacitância para a composição Ni50.

Comparando com os picos de oxidação vistos nos resultados de voltametria cíclica (Figura 22), verifica-se uma concordância entre os potenciais com melhores perfis capacitivos por impedância, 0,4, 0,6 e 0,4 V para as composições Ni50, Co50 e Sn50, respectivamente.

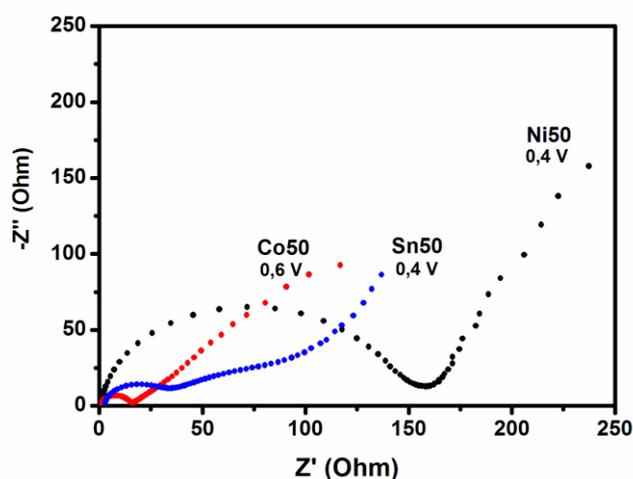


Figura 28: Espectros de impedância eletroquímica no potencial que apresentou melhores características quanto a forma da curva como materiais pseudocapacitores das composições mássicas Ni50, Co50 e Sn50.

Os gráficos de Nyquist para o estudo das diferentes composições molares de AC e EG podem ser vistos nas Figuras 29. Verifica-se que o aumento nos teores de AC e EG provocaram um aumento no diâmetro do semicírculo, ou seja, um aumento da resistência de transferência de carga, e uma diminuição da inclinação da linha reta na região de baixa frequência, ou seja, a difusão aumentou controle sobre as propriedades capacitivas.

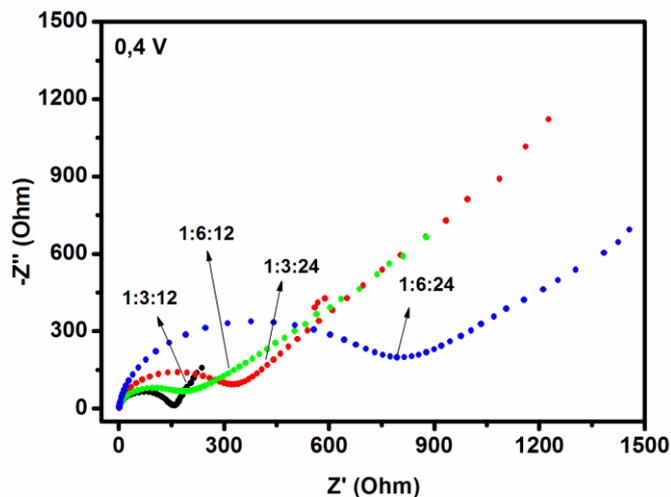


Figura 29: Comparação dos espectros de impedância eletroquímica para o eletrodo de composições mássica Ni50 obtidos nas relações molares 1:3:12, 1:3:24, 1:6:12 e 1:6:24 (MP:AC:EG).

Quanto ao estudo das temperaturas de calcinação para o eletrodo da mistura ternária, a temperatura de 400 °C apresentou a menor resistência de transferência de carga com inclinação da reta indicando perfil capacitivo com alguma difusão (Figura 30). O aumento para as temperaturas de 500 e 600 °C provocou um grande aumento no diâmetro do semicírculo, ou seja, aumento na resistência de transferência de carga. Ao associar as imagens MEV com esses resultados, verifica-se que a

morfologia de “barro rachado” favoreceu para uma diminuição da resistência de transferência de carga nas superfícies ativas do filme.

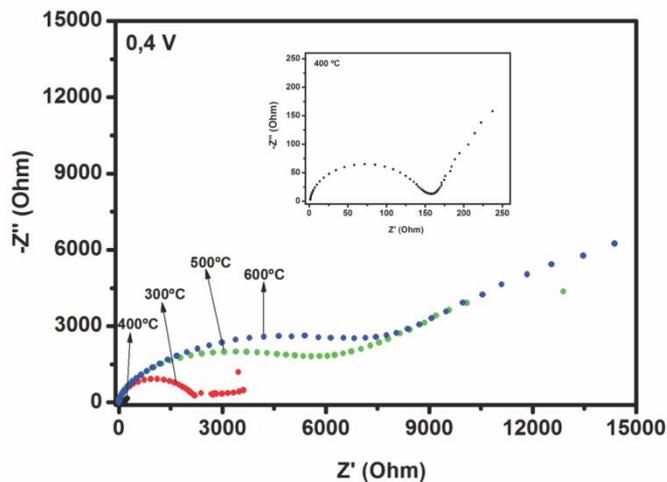


Figura 30: Comparação dos espectros de impedância eletroquímica para os eletrodos de composições mássica Ni50 obtidos em diferentes temperaturas de calcinação de 300 a 600 °C.

5.2.1.2.1 Potência complexa

A potência dissipada no eletrodo pode ser analisada a partir da normalização das potências ativa e reativa, $|P|/|S|$ e $|Q|/|S|$, respectivamente. Em altas frequências, o eletrodo se comporta como resistor e a potencia dissipada, potência ativa, é alta. Já em baixas frequências, o eletrodo se comporta como capacitor e a potencia reativa é alta. Num mesmo gráfico, as potências normalizadas $|P|/|S|$ e $|Q|/|S|$ em função da frequência se cruzam num valor de frequência, f_0 , conhecido como frequência de relaxação e correspondente a constante de tempo de relaxação, definido como $\tau_0 = f_0^{-1}$ (Taberna, Simon e Fauvarque, 2003; Yang *et al.* 2013), que representa o tempo em que ocorre a passagem do comportamento resistivo para o comportamento

capacitivo. Para frequências $f_0 > \tau_0^{-1}$ o eletrodo atua como resistor e para $f_0 < \tau_0^{-1}$ o eletrodo atua como capacitor. Segundo Ganesh, Pitchumani e Lakshminarayanan (2006), os eletrodos que apresentam pequenos valores para a constante de tempo de relaxação exibem rápida capacidade de entrega de energia e provê alta densidade de potência.

As Figuras 31-33 mostram as potências normalizadas $|P|/|S|$ e $|Q|/|S|$ em função da frequência (em escala logaritma) para as composições Ni50, Co50 e Sn50. Observando o ponto de cruzamento das curvas normalizadas verifica-se que a constante de relaxação variou com o potencial para as três composições analisadas e atingiram valor mínimos para os tempos de relaxação nos potenciais de 0,4 V, 0,6 V e 0,4 V para as composições Ni50, Co50 e Sn50, respectivamente. Esses potenciais estão em concordância com os picos de oxidação observados para as mesmas composições nas voltametrias da Figura 22.

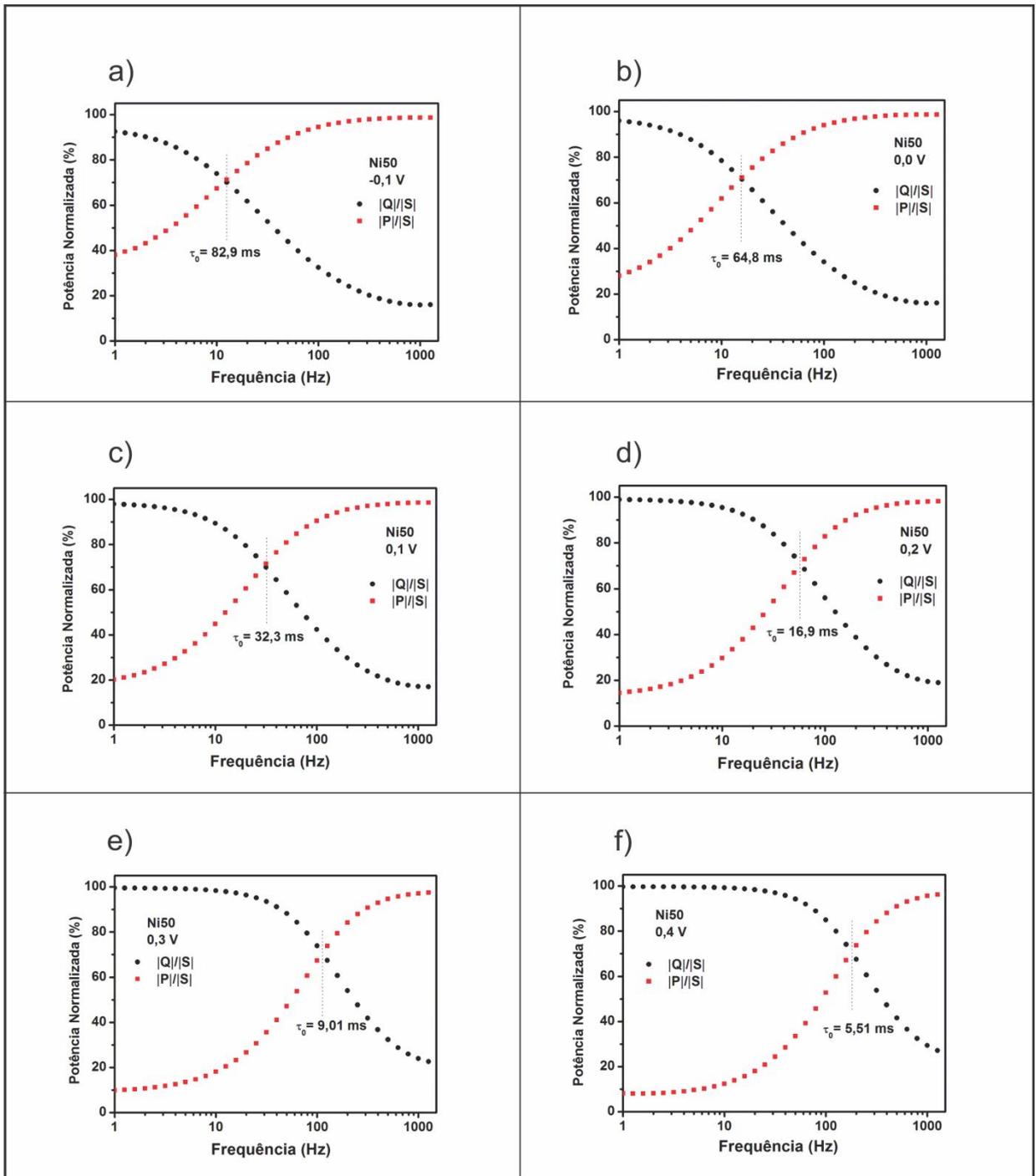


Figura 31: Potência ativa $|P|/|S|$ e potência reativa $|Q|/|S|$ normalizadas versus frequência (em escala logarítma) para a composição Ni50 em (a) -0,1 V, (b) 0,0 V, (c) 0,1 V, (d) 0,2 V, (e) 0,3 V e (f) 0,4 V.

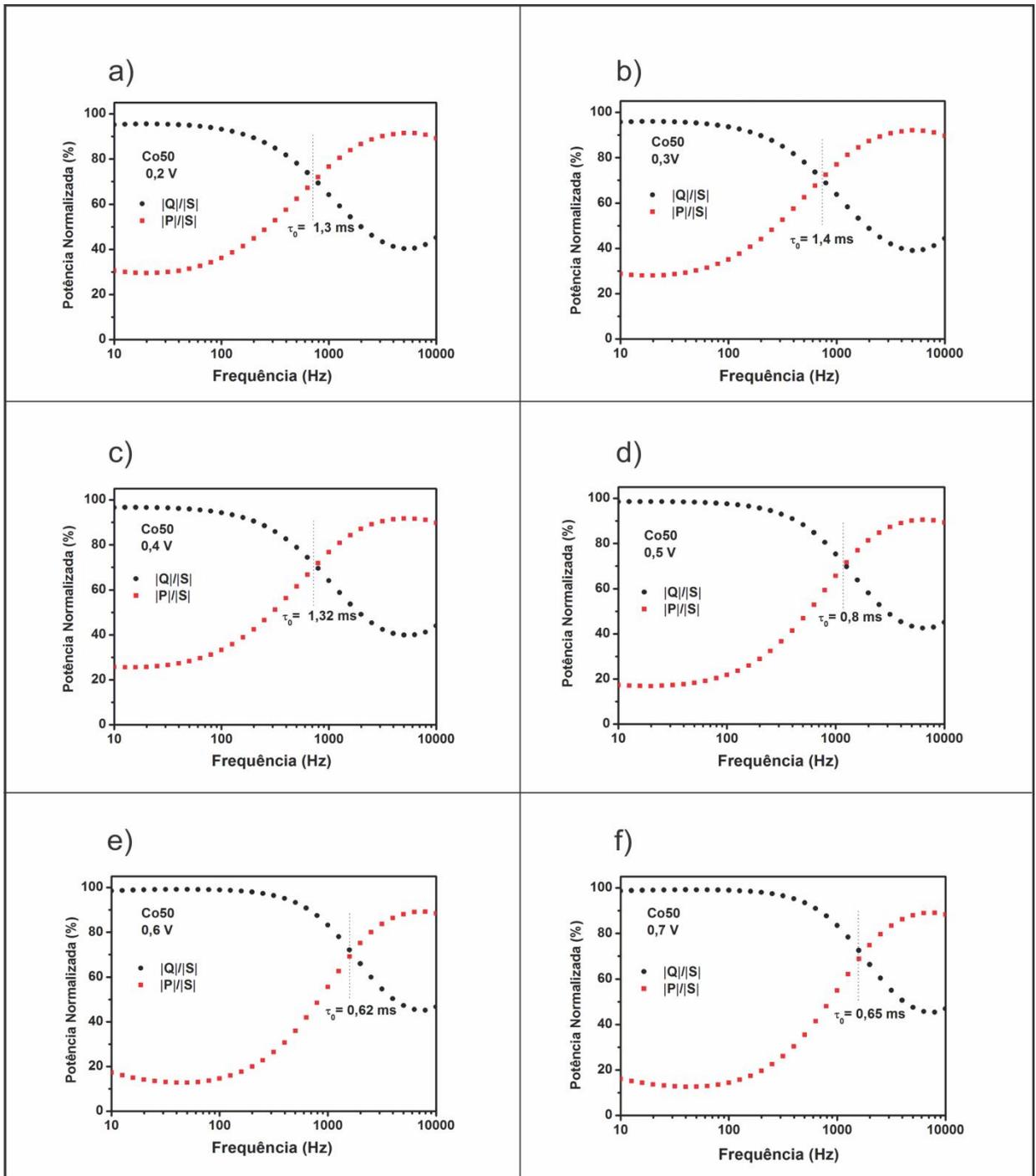


Figura 32: Potência ativa $|P|/|S|$ e potência reativa $|Q|/|S|$ normalizadas versus frequência (em escala logaritma) para a composição Co50 em (a) 0,2 V, (b) 0,3 V, (c) 0,4 V, (d) 0,5 V, (e) 0,6 V e (f) 0,7 V.

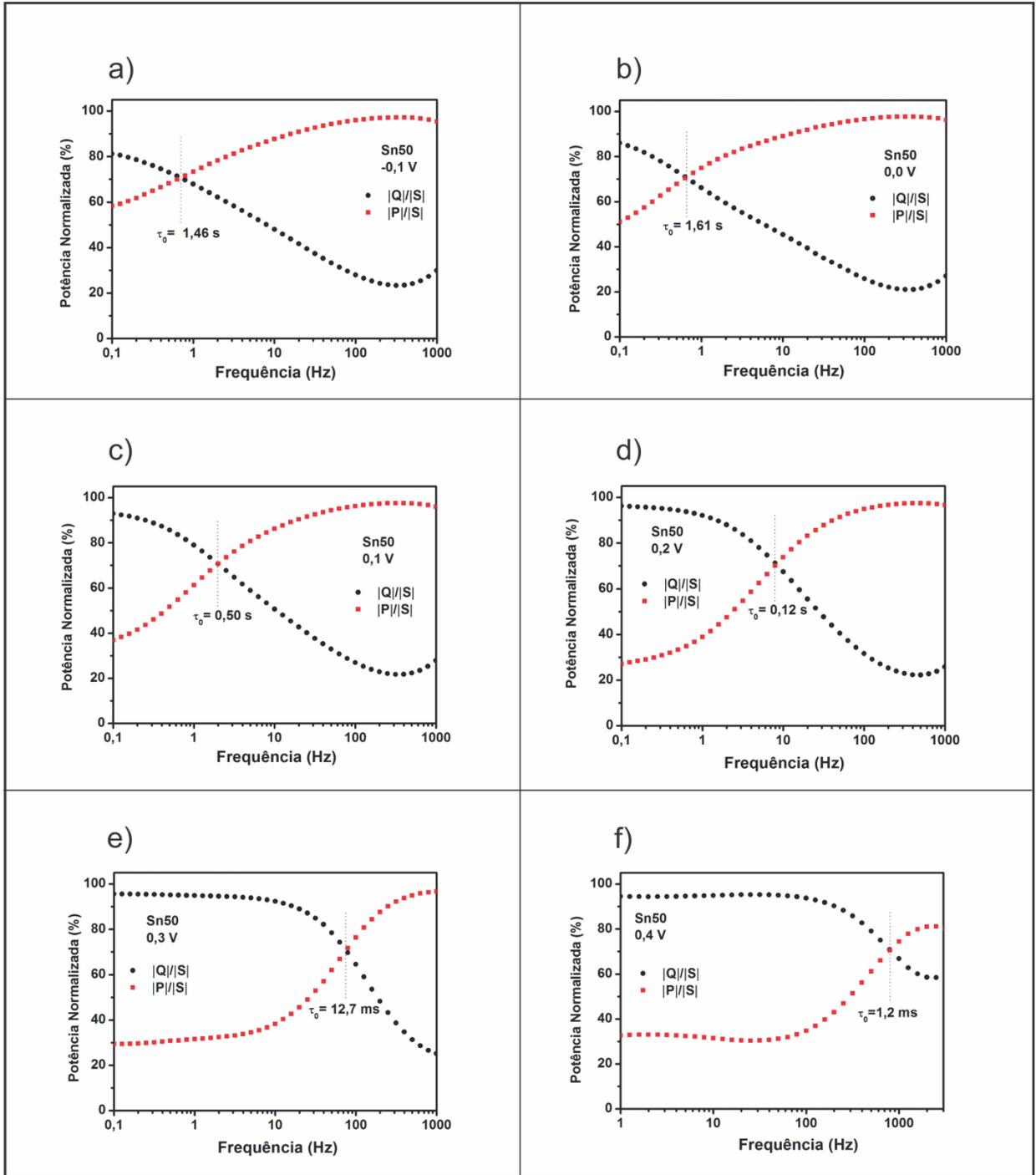


Figura 33: Potência ativa $|P|/|S|$ e potência reativa $|Q|/|S|$ normalizadas versus frequência (em escala logaritma) para a composição Sn50 em (a) -0,1 V, (b) 0,0 V, (c) 0,1 V, (d) 0,2 V, (e) 0,3 V e (f) 0,4 V.

As Figuras 34 e 35 mostram o comportamento da constante de tempo de relaxação para o eletrodo ternário preparado nas diferentes soluções precursoras e calcinados em diferentes temperaturas. Na Figura 34 ao avaliar a composições molares da solução precursora, percebe-se que a constante de tempo de relaxação variou numa pequena faixa de 3,4 a 13,1 ms, ficando os tempos próximos. Já no estudo da melhor temperatura de calcinação, as constantes de tempo de relaxação variaram numa faixa maior de valores, com máximo e mínimo para as temperaturas de 300 e 400 °C e valores 390 e 5,51 ms, respectivamente.

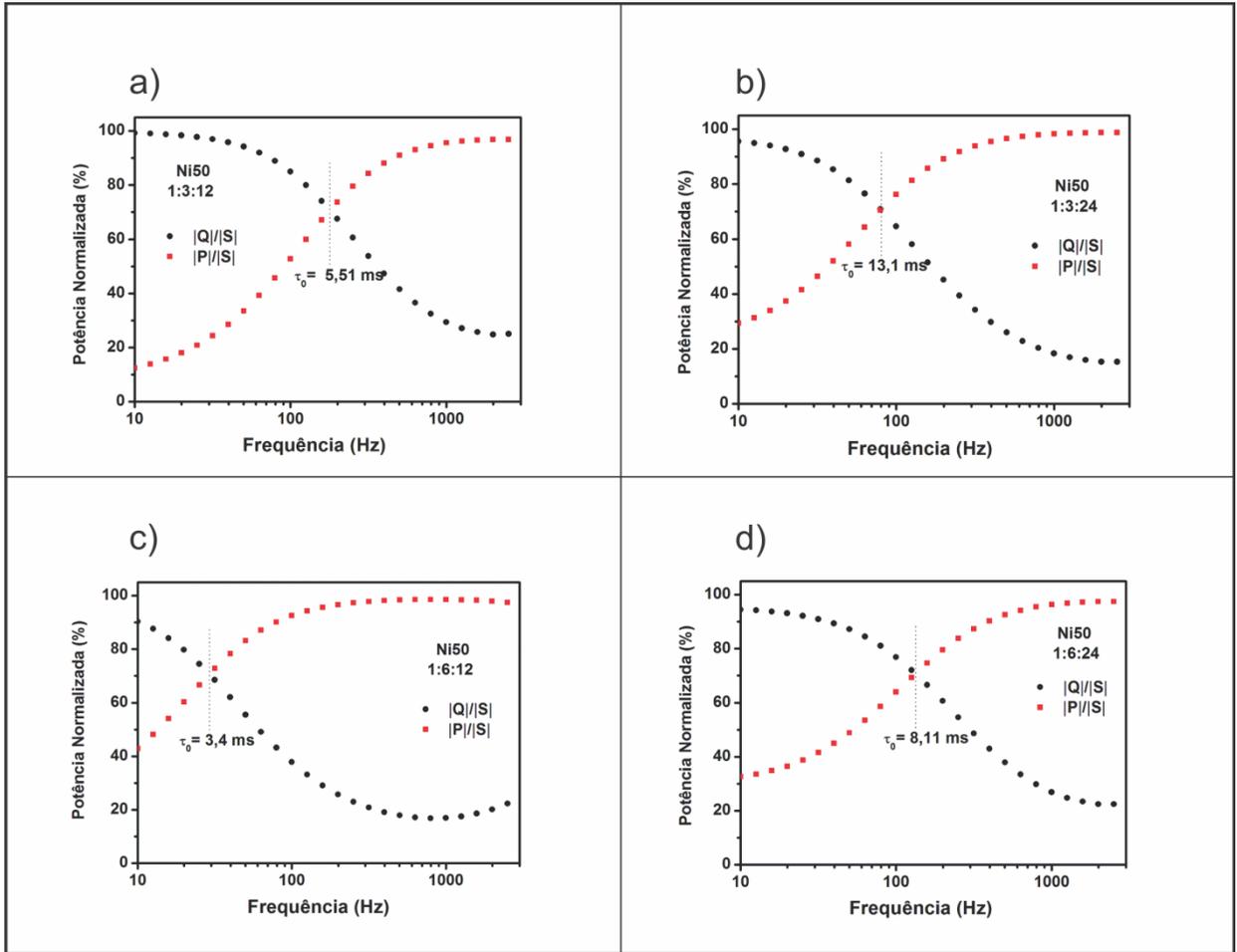


Figura 34: Potência ativa $|P|/|S|$ e potência reativa $|Q|/|S|$ normalizadas versus frequência (em escala logaritma) para a composição Ni50 nas composições molares da solução precursora de (a) 1:3:12, (b) 1:3:24, (c) 1:6:12 e (d) 1:6:24.

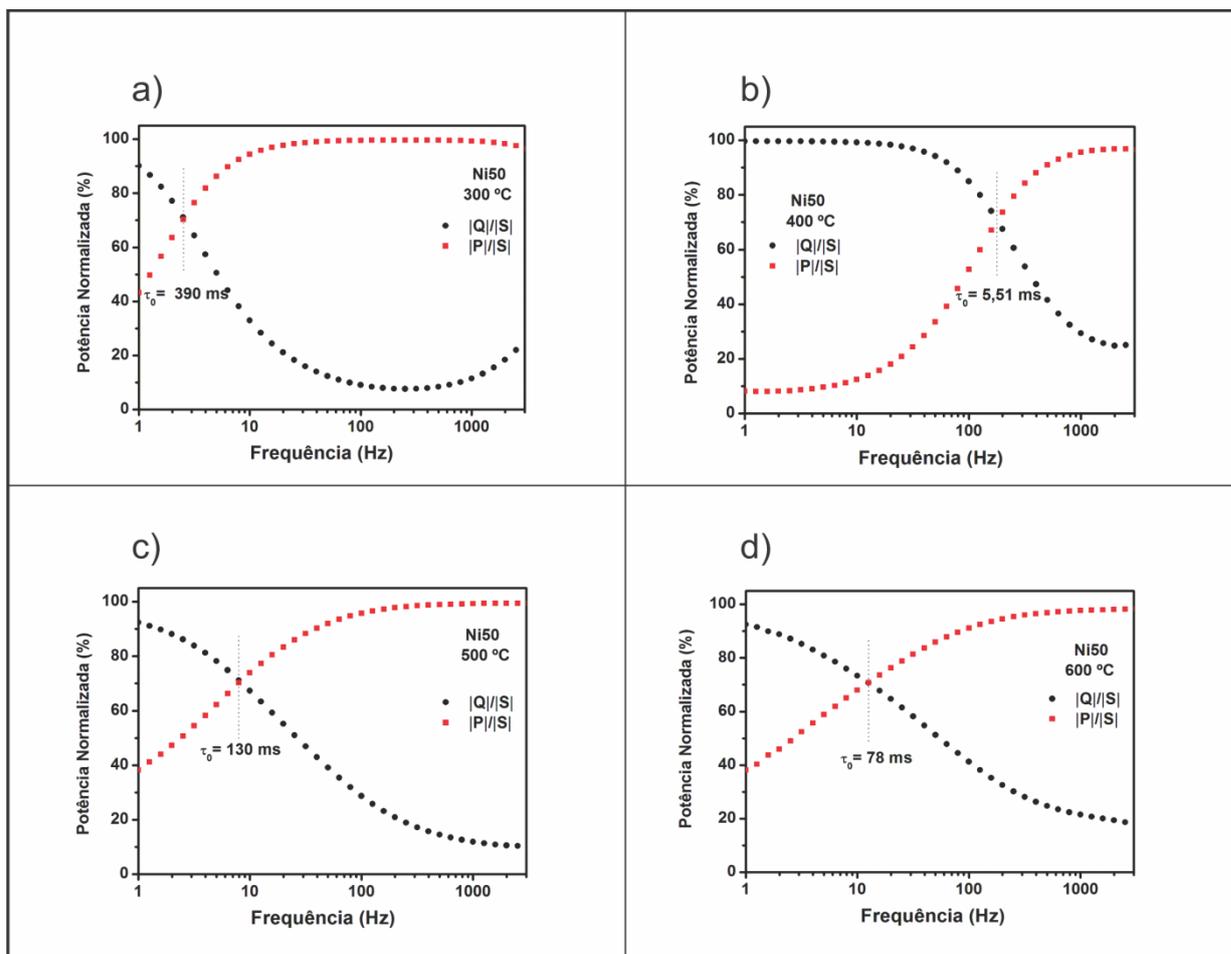


Figura 35: Potência ativa $|P|/|S|$ e potência reativa $|Q|/|S|$ normalizadas versus frequência (em escala logarítma) para a composição Ni50 calcinada nas temperaturas (a) 300 °C, (b) 400 °C, (c) 500 °C e (d) 600 °C.

5.2.1.3 Carga e descarga galvanostática

Levando em consideração o desempenho eletroquímico no armazenamento de energia identificado nos estudos anteriores de voltametria cíclica e espectroscopia de impedância eletroquímica, as curvas de carga e descarga galvanostática foram utilizadas para avaliar as diferentes composições mássicas que relacionam a combinação dos três metais que dão origem ao eletrodo do óxido ternário. As curvas de carga e descarga para as composições mássicas Ni50, Co50 e Sn50 nas

densidades de correntes de 1 e 3 mA cm⁻², podem ser vistas nas Figuras 36-38. De maneira geral, as formas das curvas não apresentaram boa simetria entre os processos de carga e descarga, não sendo as curvas idealmente lineares. Uma boa simetria pode estar relacionada com uma boa reversibilidade dos processos de carga e descarga (Liu *et al.* (2013)), e segundo Vijayakumar *et al.* (2013) a não-linearidade é uma confirmação a natureza pseudocapacitiva do eletrodo. Esses resultados estão de acordo com os dados de voltametria cíclica que indicaram a natureza pseudocapacitiva da mistura ternária e mostraram irreversibilidade nos processos Faradaicos. Todas as composições apresentaram no início das curvas de descarga um componente resistivo, resultado de resistências internas, que é caracterizado

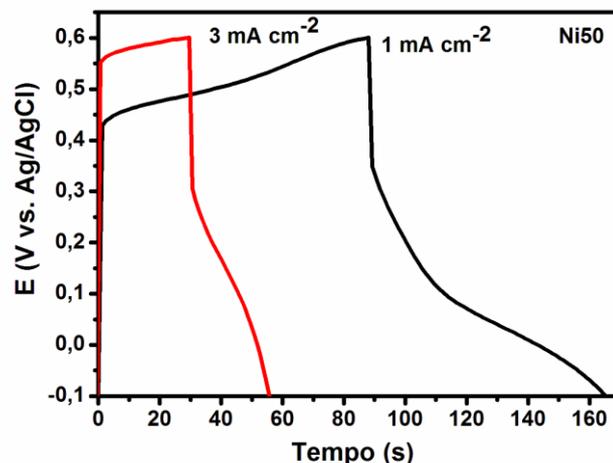


Figura 36: Curvas de carga e descarga galvanostática para o eletrodo de composição ponderal Ni50 nas densidades de corrente de 1 e 3 mA cm⁻².

por uma rápida queda no potencial e é característica de eletrodos constituídos por óxidos de metais de transição segundo Zhu *et al.* (2011) e Lee *et al.* (2012). O aumento da densidade de corrente provocou um aumento desse componente

resistivo bem como diminuiu o tempo de carga e descarga. Esse componente resistivo foi maior para a composição Ni50 e menor para a composição Co50, o que concorda com os dados de espectroscopia de impedância que mostraram processos resistivos mais acentuados para a composição Ni50.

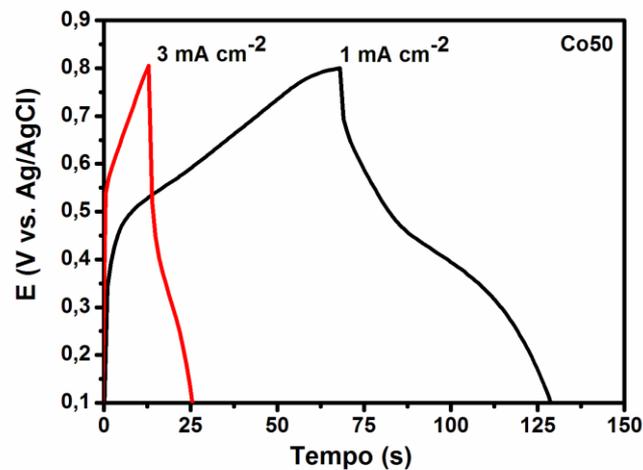


Figura 37: Curvas de carga e descarga galvanostática para o eletrodo de composição ponderal Co50 nas densidades de corrente de 1 e 3 mA cm⁻².

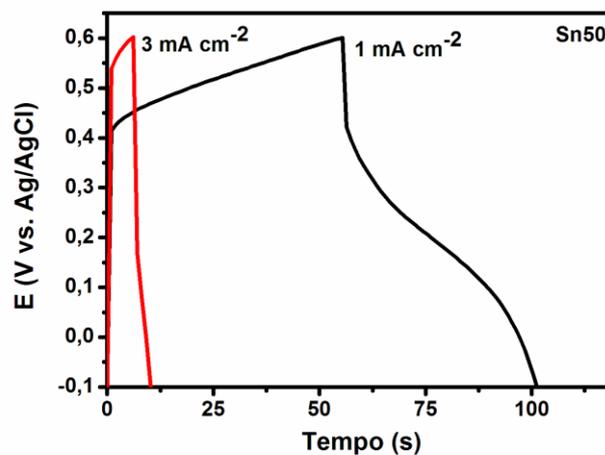


Figura 38: Curvas de carga e descarga galvanostática para o eletrodo de composição ponderal Sn50 nas densidades de corrente de 1 e 3 mA cm⁻².

Na Figura 39 pode-se comparar as três composições mássicas diferentes normalizando pela massa na densidade de corrente de 1 mA cm^{-2} . As curvas mostram as diferenças de comportamento dos três eletrodos evidenciadas pelas diferentes faixas de potenciais e diferentes tempos de carga e descarga. Os resultados para os valores de capacitância específica, energia específica, potência específica e eficiência Coulombica, de acordo com as equações 9-12, são mostrados na Tabela 12 para as densidades de correntes de 1 mA cm^{-2} .

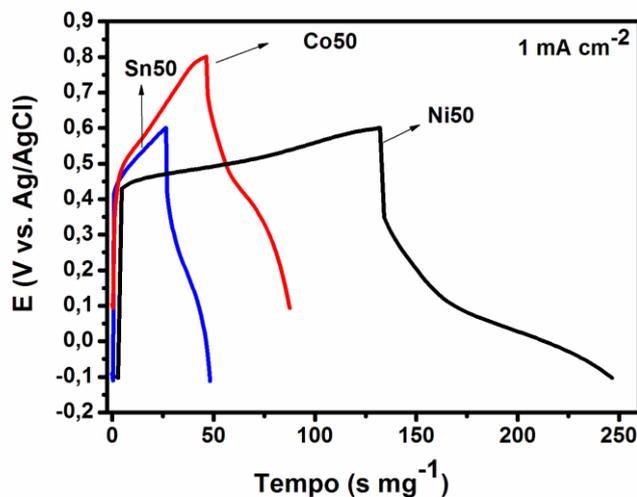


Figura 39: Comparação das curvas de carga e descarga para os eletrodos de composições ponderais Ni50, Co50 e Sn50 nas respectivas faixas de potencial e na densidade de corrente de 1 mA cm^{-2} .

Tabela 12: Valores de capacitância específica, energia específica, potência específica e eficiência coulombica para as composições mássicas Ni50, Co50 e Sn50 na densidade de corrente de 1 mA cm^{-2} .

Parâmetro	Densidade de corrente de 1 mA cm^{-2}		
	Ni50	Co50	Sn50
Capacitância específica (F g^{-1})	320,6	117,2	59,5
Energia específica (Wh kg^{-1})	10,9	4,0	2,0
Potência específica (W kg^{-1})	514,7	236,5	159,1
Eficiência Coulombica (%)	87	89	85

A composição mássica Ni50 foi a que apresentou os melhores valores de capacitância, energia e potência específicas, com os valores de 320,6 F g⁻¹, 10,9 Wh kg⁻¹ e 514,7 W kg⁻¹, respectivamente. Já, as eficiências coulombicas ficaram na faixa de 85-89%. Isso mostra que a composição com maior quantidade de níquel favorece o armazenamento de energia, mesmo com um processo resistivo mais acentuado caracterizados nos inícios das curvas de descarga. Esses resultados estão de acordo com os dados de voltametria cíclica que mostrou maior área interna para o voltamograma de composição Ni50. Ao relacionar com as imagens MEV, verifica-se que a morfologia de “barro rachado” que apresenta maior área superficial pode ter contribuído para significativamente para os valores de capacitância específica ao favorecer o acesso dos íons aos sítios ativos. De acordo com as Tabelas 3 e 4 (Zhang *et al.* 2009) esses valores estão dentro das faixas de valores para aplicações como materiais eletrodos em capacitores eletroquímicos.

Quando se considera a porcentagem do metal ativo na mistura ternária, temos a capacitância específica gravimétrica (Rios *et al.* 2011 e Yokoshima *et al.* 2006). Para composição mássica no eletrodo Ni50 foram encontrados os 641,2 F g⁻¹ para o níquel e 1280,4 F g⁻¹ para o cobalto, mostrados na Tabela 13.

Tabela 13: Valores de capacitância específica gravimétrica para os metais ativos na mistura ternária de composição mássicas Ni50 na forma de pó e densidade de corrente de 1 mA cm⁻².

Parâmetro	Densidade de corrente de 1 mA cm ⁻²		
	Ni-Co-Sn	Níquel	Cobalto
Capacitância específica gravimétrica (F g ⁻¹)	320,6	641,2	1282,4

5.2.1.3.1 Estabilidade cíclica

Por apresentar valor mais significativo de capacitância, a composição Ni₅₀ na proporção molar da solução precursora de 1:3:12 e calcinada na temperatura de 400 °C foi avaliada utilizando as técnicas de carga e descarga galvanostática e espectroscopia de impedância eletroquímica a fim de obter o estudo da estabilidade no processo cíclico de carga e descarga do eletrodo. A Figura 40 mostra que para 1000 ciclos de carga e descarga verifica-se uma porcentagem de retenção de capacitância de 87% do valor no primeiro ciclo numa densidade de corrente de 3 mA cm⁻². Os processos resistivos também foram avaliados por espectroscopia de impedância ao longo dos 1000 ciclos e são mostrados internamente à Figura 40, no gráfico de Nyquist do primeiro e milésimo ciclos. Verifica-se que a resistência da solução não apresentou alteração, já a resistência de transferência de carga aumentou aproximadamente 6 vezes ao longo dos mil ciclos, passando de aproximadamente 150 para 900 Ω. Esse aumento da resistência interna pode, segundo Yang *et al.* (2013), ser o responsável pela diminuição da capacitância específica com o aumento do número de ciclos. Contudo, outro fator que deve ser levado em conta é o fato das reações causarem fadiga do material pela inserção (ou extração) de íons OH⁻ na superfície do material durante as reações de oxidação e redução, causando a degradação do material ativo (Yuan *et al.* 2009) e reduzindo a área superficial ativa (Hu, Li e Gong, 2010).

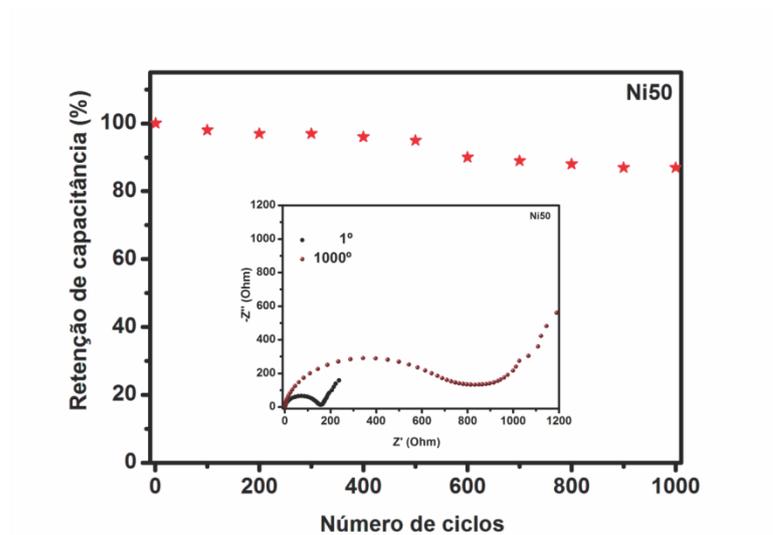


Figura 40: Estabilidade cíclica e espectros de impedância eletroquímica em função do número de ciclos para o eletrodo de composição mássica Ni50 na forma de filme na densidade de corrente de 3 mA cm^{-2} .

5.2.2 Óxido ternário depositado na forma de pó

As condições idealizadas na forma de filme, composição mássica Ni50, proporção molar de solução precursora de 1:3:12 e calcinado na temperatura de $400 \text{ }^{\circ}\text{C}$ foram utilizadas para avaliar a mistura ternária na forma de pó.

5.2.2.1 Voltametria cíclica

Na Figura. 41 temos os voltamogramas do eletrodo da mistura óxido ternário de óxidos nas velocidades de varredura de $1, 5, 25$ e 100 mV s^{-1} numa janela de potencial de $0,0$ a $0,5 \text{ V}$ em eletrólito de KOH na concentração de 1 mol L^{-1} . Verificam-se que o voltamogramas apresentam picos característicos dos materiais com comportamento pseudocapacitivo, e armazenam energia através de reações de

oxidação e redução na superfície eletrodo/eletrólito. Os voltamogramas não apresentaram simetria entre os picos de oxidação e redução sugerindo irreversibilidade entre processos de oxidação e redução superficiais (Pu *et. al.* 2014). As posições dos picos de oxidação e redução variaram com a velocidade de varredura, sendo que na velocidade de varredura de 1 mV s^{-1} apresentou os picos de oxidação e redução bem definidos e centrados em 0,27 e 0,22 V, respectivamente.

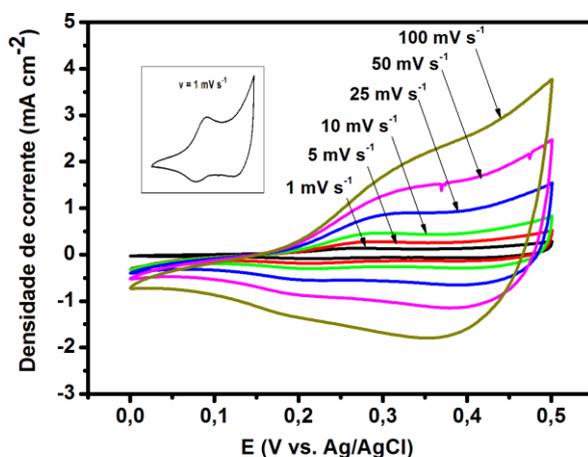


Figura 41: Voltamogramas para o eletrodo de óxido ternário na forma de pó, nas velocidades de varredura de 1, 5, 10, 25, 50 e 100 mV s^{-1} para a composição mássica Ni50 na forma de pó.

De acordo com a equação 3, os valores obtidos para capacitância específica para o eletrodo na composições Ni50 na forma de pó nas várias velocidades de varredura são mostrados na Tabela 14.

Tabela 14: Valores de capacitância específica para o eletrodo na composição Ni50 na forma de pó nas varias velocidades de varredura estudadas.

Parâmetro	Velocidade de varredura (mV s^{-1})					
	1	5	10	25	50	100
Capacitância específica (F g^{-1})	41,1	18,9	15,2	11,7	9,2	7,1

A Figura 42 mostra o comportamento da capacitância específica com o inverso da raiz quadrada velocidade de varredura (Arvinder e Chandra, 2015) para os resultados da composição Ni50 na forma de pó mostrado na Tabela 14. A linearização e extrapolação da reta quando o inverso da raiz quadrado velocidade tende a zero mostrou que, na velocidade de varredura de 1 mV s^{-1} , aproximadamente 8,5% da capacitância devido a adsorção de cargas na região de dupla camada. A maior parte, 91,5%, da capacitância é devido à pseudocapacitância. Esse resultado está de acordo com a porcentagem de carbono adicionado na preparação do eletrodo, que acumula cargas elétricas por adsorção na região de dupla camada elétrica.

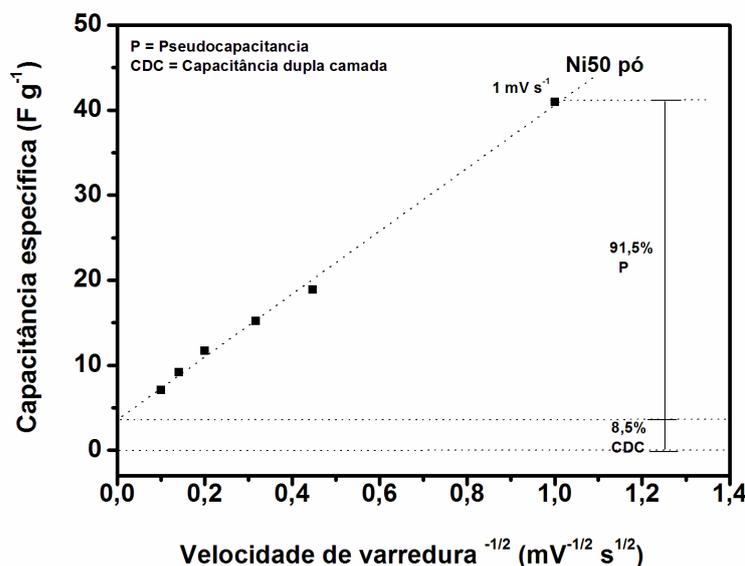


Figura 42: Quantificação da pseudocapacitância e capacitância de dupla camada elétrica para a composição Ni50 na forma de pó.

5.2.2.2 Espectroscopia de impedância eletroquímica

A técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica avaliou o comportamento das resistências da solução e transferência de carga em função do potencial (Figura 43). À medida que o potencial aumentou a partir de zero, apresentou uma diminuição das resistências da solução e transferência de carga até o potencial de 0,4 V, onde apresentou valores mínimos para as resistências R_s e R_{tc} de aproximadamente 2 e 10 Ω , respectivamente. A reta inclinada próximo da unidade na região de baixa frequência mostra também que as propriedades capacitivas foram limitadas pela difusão dos íons no sentido da superfície e poros da mistura ternária de óxido.

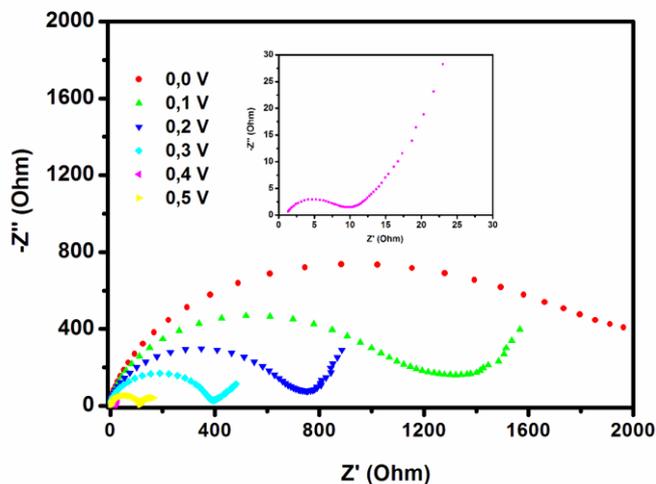


Figura 43: Espectros de impedância eletroquímica em função do potencial para o eletrodo de composição ponderal para o eletrodo da mistura óxido ternário na composição mássica Ni50 na forma de pó.

5.2.2.2.1 Potência complexa

A Figura 44 mostra as potências normalizadas $|P|/|S|$ e $|Q|/|S|$ em função da frequência (em escala logaritma) para as composições Ni50 na forma de pó. O cruzamento das curvas normalizadas indica que a constante de relaxação variou com o potencial para a composição estudada e atingiu valor mínimo para tempo de relaxação no potencial de 0,4 V.

5.2.2.3 Carga e descarga galvanostática

A Figura 45 mostra as curvas de carga e descarga galvanostática para o eletrodo de óxido ternário realizadas nas densidades de correntes de 1 e 3 mA cm⁻², numa janela de potencial de 0.0 – 0.7 V em eletrólito de KOH na concentração de 1 mol L⁻¹. As formas das curvas apresentaram boa simetria entre os processos de carga e descarga, não sendo idealmente lineares, como no caso dos eletrodos que armazenam energia de forma física. O início da curva de descarga apresentou um pequeno componente resistivo caracterizado por uma rápida queda no potencial, seguido de um componente capacitivo caracterizado pela queda de potencial variável com o tempo, indicando troca de elétrons na superfície do eletrodo por reações Faradaicas e confirmando o comportamento pseudocapacitivo que foram mostrados nos testes de voltametria cíclica.

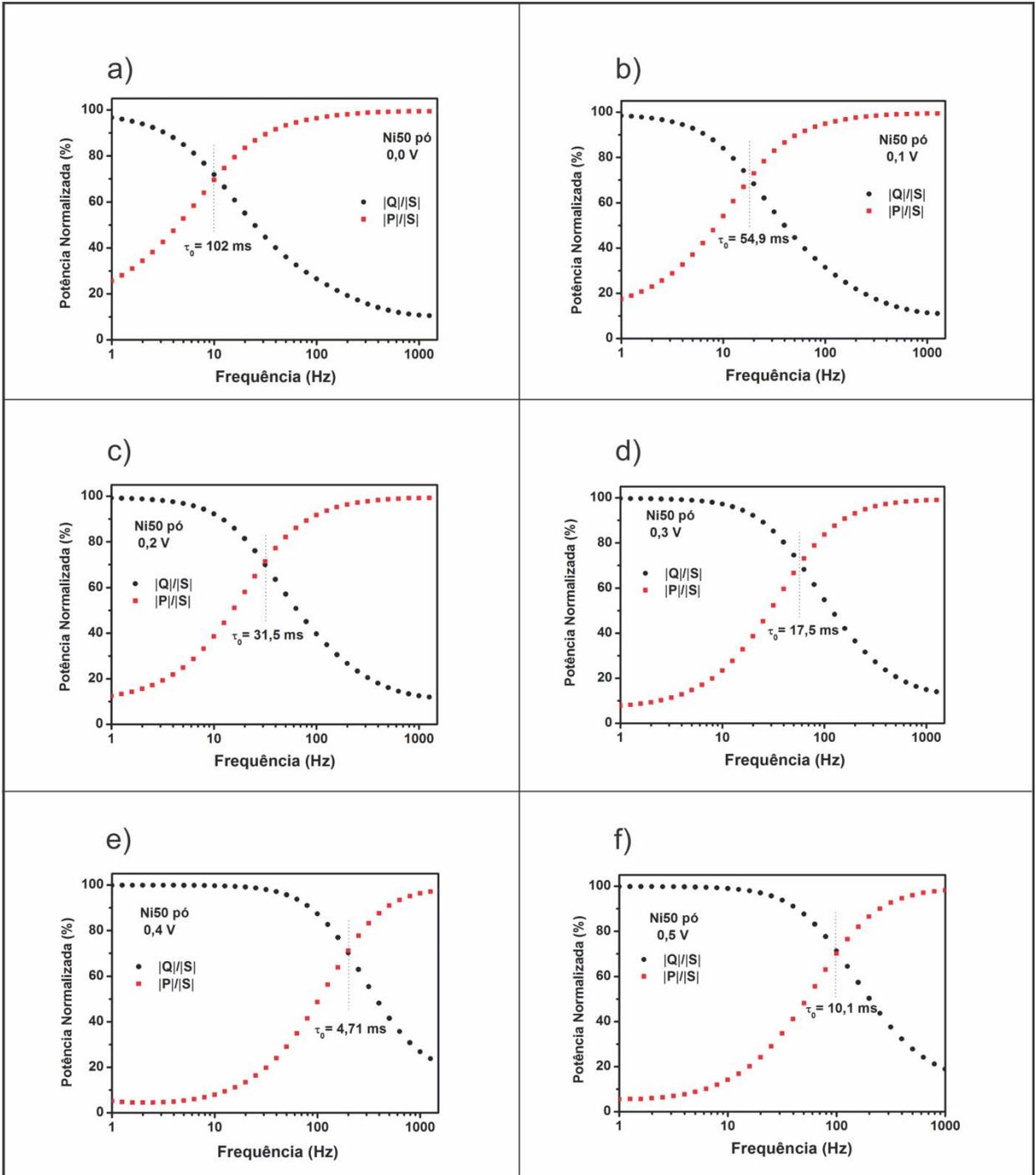


Figura 44: Potência ativa $|P|/|S|$ e potência reativa $|Q|/|S|$ normalizadas versus frequência (em escala logaritma) para a composição Ni50 na forma de pó em (a) 0,0 V, (b) 0,1 V, (c) 0,2 V, (d) 0,3 V, (e) 0,4 V e (f) 0,5 V.

A mistura ternária de óxidos na forma de pó apresentou os valores (Tabela 15) de capacitância, energia específica, potência específicas, e eficiência coulombica, de acordo coma as Equações 9-12 para a velocidade de varredura de 1 mV s^{-1} , de $114,7 \text{ F g}^{-1}$, $2,8 \text{ Wh Kg}^{-1}$, $81,1 \text{ W Kg}^{-1}$ e 89% , respectivamente.

Tabela 15: Valores de capacitância específica para o eletrodo na composição mássicas Ni50 na forma de pó.

Parâmetro	Densidade de corrente de 1 mA cm^{-2}
	Ni50 - 1:3:12 - $400 \text{ }^\circ\text{C}$
Capacitância específica (F g^{-1})	114,7
Energia específica (Wh kg^{-1})	2,8
Potência específica (W kg^{-1})	81,1
Eficiência Coulombica (%)	89

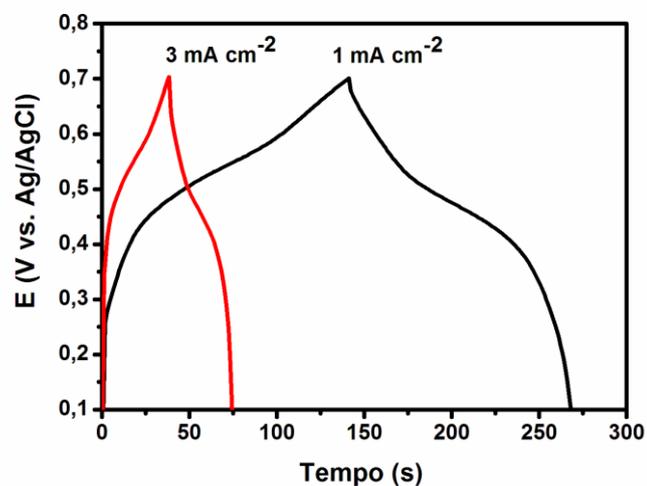


Figura 45: Curvas de carga e descarga galvanostática para o eletrodo de composição ponderal Ni50 na forma de pó nas densidades de corrente de 1 e 3 mA cm^{-2} .

5.2.2.3.1 Estabilidade cíclica

A Figura 46 mostra o teste de estabilidade cíclica do eletrodo na forma de pó e avalia os processos resistivos pela técnica de impedância eletroquímica ao longo dos 1000 ciclos. A Figura mostra que o aumento do número de ciclos acarretou um aumento da resistência de transferência de carga (R_{ct}) de 9Ω no primeiro ciclo para 28Ω em 1000 ciclos, refletindo na diminuição da capacitância para 83% do valor do primeiro ciclo numa densidade de corrente de 3 mA cm^{-2} .

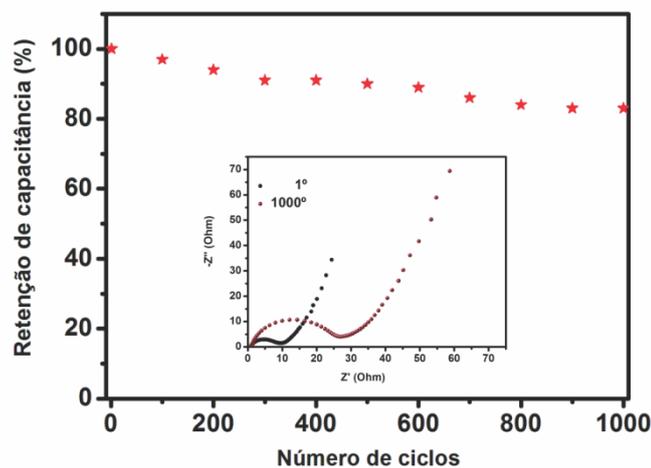


Figura 46: Estabilidade cíclica e espectros de impedância eletroquímica em função do número de ciclos para o eletrodo de composição ponderal Ni50 na forma de pó na densidade de corrente de 3 mA cm^{-2} .

6 CONCLUSÕES

A mistura ternária de óxidos Ni-Co-Sn foi sintetizado pelo método dos precursores poliméricos de forma simples e nas formas de filme e pó com excelentes propriedades eletroquímicas voltadas ao armazenamento de energia.

O método foi otimizado para o eletrodo ternário na forma de filme e os resultados mostraram que a composição majoritária de níquel, Ni₅₀, na proporção molar de reagentes da solução precursora de 1:3:12 e calcinado na temperatura de 400 °C, apresentou o melhor desempenho eletroquímico de armazenamento de energia. Nessas condições o eletrodo de filme apresentou uma morfologia de 'barro rachado' e estruturalmente apresentou cristálitos em nanoescalas constituídos das fases cúbicas NiCo₂O₄, Co₂SnO₄, Co₃O₄ e NiO. O eletrodo apresentou características de material com comportamento pseudocapacitivo com capacitância específica de 320,6 F g⁻¹ e uma eficiência de aproximadamente 87% para 1000 ciclos.

O eletrodo obtido na forma de pó apresentou a formação de aglomerados com tamanhos e formas diferentes. Adicionalmente às fases estruturais cúbicas obtidas para o eletrodo ternário na forma de filme, a forma de pó apresentou a fase SnO₂. A mistura ternária apresentou características pseudocapacitiva de armazenamento de energia com propriedades capacitivas limitadas pela difusão dos íons para superfície e poros do óxido ternário. A capacitância específica para o eletrodo foi 114,7 F g⁻¹ com uma estabilidade de aproximadamente 83% para 1000 ciclos.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGHAZADEH, M. *et al.* Pulse electrochemical synthesis of capsule-like nanostructures of Co_3O_4 and investigation of their capacitive performance. **Applied Surface Science**, v. 287, p. 187-194, 2013.

AGILANDESWARI, K.; KUMAR, R.A. Synthesis, characterization, temperature dependent electrical and magnetic properties of $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ by a starch assisted sol-gel combustion method. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v.364, p. 117–124, 2014.

AHN, H.J.; KIM, W.B.; SEONG, T.Y. $\text{Co}(\text{OH})_2$ -combined carbon-nanotube array electrodes for high-performance micro-electrochemical capacitors. **Electrochemistry Communications**, v. 10, p. 1284–1287, 2008.

ASLANI, A.; OROOJPOUR, V.; FALLAHI, M. Sonochemical synthesis, size controlling and gas sensing properties of NiO nanoparticles. **Applied Surface Science**, V. 257, P. 4056–4061, 2011.

BALAKRISHNAN, A.; SUBRAMANIAN, K. R. V. **Nanostructured Ceramic Oxides for Supercapacitor Applications**. Taylor & Francis Group, LLC, 2014. Cap. 5, p. 141.

BALDUCCI, A. *et al.* Cycling stability of a hybrid activated carbon//poly(3-methylthiophene) supercapacitor with N-butyl-N-methylpyrrolidinium

bis(trifluoromethanesulfonyl)imide ionic liquid as electrolyte. **Electrochim Acta**, v. 50, p. 2233-2237, 2005.

BARD, A.J.; FAULKNER, L.R. **Electrochemical Methods Fundamentals and Applications**. 2 ed. New York. John Wiley & Sons, 2001. Cap. 1, p. 546-554.

BARNES, F.S.; LEVINE, J.G. **Large Energy Storage Systems Handbook**. 1 Ed. New York. Taylor and Francis Group, LLC, 2011. Cap. 1, p. 1-14.

BÉGUIN, F.; FRACKOWIAK, E. **Supercapacitors. Materials, Systems, and Applications**. Germany, Wiley-VCH, 2013, cap.2, p. 81.

CAO, C.Y. *et al.* Microwave-assisted gas/liquid interfacial synthesis of flowerlike NiO hollow nanosphere precursors and their application as supercapacitor electrodes. **Journal of Materials Chemistry**, v. 21, p. 3204-3209, 2011.

CERDA, L.A.G. *et al.* Preparation of hcp and fcc Ni and Ni/NiO Nanoparticles Using a Citric Acid Assisted Pechini-Type Method, **Journal of Nanomaterials**, p. 1-6, 2011.

CERICOLA, D.; KÖTZ, R. Hybridization of rechargeable batteries and electrochemical capacitors: Principles and limits. **Electrochimica Acta**, v. 72. p. 1-17, 2012.

CHANG, S.K. *et al.* Structural and electrochemical properties of manganese substituted nickel cobaltite for supercapacitor application. **Electrochimica Acta**, v. 67, p. 67-72, 2012.

CHATTERJEE, A.K. *et al.* CVD synthesis of carbon nanotubes using a finely dispersed cobalt catalyst and their use in double layer electrochemical capacitors. **Electrochimica Acta**, v. 48, p. 3439-3446, 2003.

CHEN, J.C.; HSU, C.T. ; HU, C.C. Superior capacitive performances of binary niclecobalt hydroxide nanonetwork prepared by cathodic deposition. **Journal of Power Sources**, v. 253, p. 205-213, 2014.

CHU, C. T.; DUNN, B. Preparation of High- T_c , Superconducting Oxides by the Amorphous Citrate Process. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 70, p. C375-377, 1987.

CHU, C.S.; LO, Y.L. Optical fiber dissolved oxygen sensor based on Pt(II) complex and core-shell silica nanoparticles incorporated with sol-gel matrix. **Sensors and Actuators B**, v. 151, p. 83-89, 2010.

CONWAY, B.E. **Electrochemical Supercapacitors**. 1 Ed. New York. Kluwer-Plenum Pub. Co, 1999. Cap 2, p. 12-17.

DENG *et al.* Graphene–MnO₂ and graphene asymmetrical electrochemical capacitor with a high energy density in aqueous electrolyte. **Journal of Power Sources** v. 196, p. 10782-10787, 2011.

DENG, J. *et al.* Solution combustion synthesis of cobalt oxides (Co₃O₄ and Co₃O₄/CoO) nanoparticles as supercapacitor electrode materials. **Electrochimica Acta**, v. 132, p. 127-135, 2014.

DINESH, R. *et al.* Engineered nanoparticles in the soil and their potential implications to microbial activity. **Geoderma**, v. 173–174, p. 19-27, 2012.

FAN, Z. *et al.* Preparation and capacitive properties of cobalt-nickel oxides/carbon nanotube composites. **Electrochim Acta**, v. 52, p. 2959-2965, 2007.

FANG, D.L. *et al.* Preparation and electrochemical properties of ultra-fine Mn–Ni–Cu oxides for supercapacitors. **Materials Chemistry and Physics**, v. 128, p. 311-316, 2011.

FANG, B.; BINDER, L. Enhanced surface hydrophobisation for improved performance of carbon aerogel electrochemical capacitor. **Electrochim Acta**, v. 52, p. 6916-6921, 2007

FERREIRA, C.S.; PASSOS, R.R.; POCRIFKA, L.A. Synthesis and properties of ternary mixture of nickel/cobalt/tin oxides for supercapacitors. **Journal of Power Sources**, v. 271, p.104-107, 2014.

FORTI, J. C.; OLIVI, P.; ANDRADE, A. R. “Electrochemical behavior of ethanol oxidation on $\text{Ti/Ru}_{0.3}\text{Ti}_{(0.7-x)}\text{Sn}_x\text{O}_2$ electrode-The role of experimental parameters in the selectivity of the products”. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 150, p. 222-226, 2003.

GALVÃO, S.B. Obtenção de nanopartículas de hexaferrita de bário pelo método de Pechini. Dissertação de Mestrado, p. 42, 2010.

GANESH, V.; PITCHUMANI, S.; LAKSHMINARAYANAN, V. New symmetric and asymmetric supercapacitors based on high surface area porous nickel and activated carbon. **Journal of Power Sources**, v. 158, p. 1523–1532, 2006.

GNANAMUTHU, R.M.; LEE, C.W. Electrodeposition and electrochemical investigation of thin film Sn–Co–Ni alloy anode for lithium-ion batteries. **Materials Science and Engineering B**, v. 176, p. 1329–1332, 2011.

GRBOVIC, P.T. **Ultra-Capacitors in Power Conversion Systems**. 1 Ed. United Kingdom. John Wiley & Sons, 2014. Cap. 1, p. 1.

HALPER, M.S.; ELLENBOGEN, J.C. **Supercapacitors: A Brief Overview**. 1 Ed. Virginia. The MITRE Co, 2006. Cap.1, p. 1-3.

HAN, D.Y. *et al.* Synthesis and size control of NiO nanoparticles by water-in-oil microemulsion. **Powder Technology**, v. 147, p. 113–116, 2004.

HRISTOZOV, D.; MALSCH, I. Hazards and risks of engineered nanoparticles for the environment and human health. **Sustainability**, v.1, p. 1161–1194, 2009.

HSU C.T.; HU, C.C. Synthesis and characterization of mesoporous spinel NiCo₂O₄ using surfactant-assembled dispersion for asymmetric supercapacitors. **Journal of Power Sources**, v. 242, p. 662-671, 2013.

HU, Y. *et al.* Facile chemical synthesis of nanoporous layered δ -MnO₂ thin film for high-performance flexible electrochemical capacitors. **Applied Surface Science**, v. 271, p. 193-201, 2013.

HUANG, X.W. *et al.* Electric double layer capacitors using activated carbon prepared from pyrolytic treatment of sugar as their electrodes. **Synth Met**, v. 135, p. 235-236, 2003.

ITO, M. *et al.* Surface Characterization of RuO₂-SnO₂ Coated Titanium Electrode". **Journal of the Electrochemical Society**, v. 143, p. 32, 1996.

JAGADALE, A.D. *et al.* Performance evaluation of symmetric supercapacitor based on cobalt hydroxide [Co(OH)₂] thin film electrodes. **Electrochimica Acta**, v. 98, p. 32-38, 2013.

JAGADALE, A.D., DUBAL, D.P.; LOKHAND, C.D. Electrochemical behavior of potentiodynamically deposited cobalt oxyhydroxide (CoOOH) thin films for supercapacitor application. **Materials Research Bulletin**, v. 47, p. 672-676, 2012.

JAYADEVAN, K. P.; TSENG, T. Y. **Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology: Oxide Nanoparticles**. 1 ed. Taiwan, Edited by H. S. Nalwa, 2004, v. 8, p. 333–376.

JI, G. *et al.* Simply synthesis of Co₃O₄ nanowire arrays using a solvent-free method. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 476, p.579-583, 2009.

JUNG, C.H.; JALOTA, S.; BHADURI, S.B. Quantitative effects of fuel on the synthesis of Ni/NiO particles using a microwave-induced solution combustion synthesis in air atmosphere. **Materials Letters**, v.59, p.2426-2432, 2005.

KAKIHANA, M. Sol-gel preparation of high temperature superconducting oxides. **J. Sol-Gel Sci. Tech.**, v. 6, p. 55, 1996.

KANDALKAR, S.G. *et al.* Structural, morphological, and electrical characteristics of the electrodeposited cobalt oxide electrode for supercapacitor applications. **Materials Research Bulletin**, v. 46, p. 48-51, 2011.

KATAKABE, T. *et al.* Electric double-layer capacitors using bucky gels consisting of an ionic liquid and carbon nanotubes. **J Electrochem Soc**, v. 152, p. A1913-A1916, 2005.

KIM, J.H. *et al.* Polypyrrole/carbon composite electrode for high-power electrochemical capacitors. **Electrochim Acta**, v. 52, 1727-1732, 2006.

KIM I.H.; KIM, K.B. Electrochemical characterization of hydrous ruthenium oxide thin-film electrodes for electrochemical capacitor applications. **J Electrochem Soc.**, v. 153, p. A383-A389, 2006.

KIM, B.K.; CHABOT, V.; YU, A. Carbon nanomaterials supported Ni(OH)₂/NiO hybrid flower structure for supercapacitor. **Electrochimica Acta**, v. 109, p. 370–380, 2013.

KÖTZ, R.; CARLEN, M. Principles and applications of electrochemical capacitors. **Electrochimica Acta**, v. 45, p.2483-2498, 2000.

LAO, Z.J. *et al.* Synthesis of vanadium pentoxide powders with enhanced surface-area for electrochemical capacitors. **J Power Sources**, v. 162, p. 1451-1454, 2006.

LEE, D.Y. *et al.* Unusual energy storage and charge retention in Co-based metal–organic-frameworks. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 153, 163–165, 2012.

LI, J.L. *et al.* Electrochemical characterization of MnO₂ as the cathode material for a high voltage hybrid capacitor. *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*, v. 16, p. 576-580, 2009.

LI, X.W. *et al.* Mesoporous NiO ultrathin nanowire networks topotactically transformed from α -Ni(OH)₂ hierarchical microspheres and their superior electrochemical capacitance properties and excellent capability for water treatment. **Journal of Materials Chemistry**, v. 22, p. 14276-14283, 2012.

LIN, J. *et al.* Multifunctional Oxide Optical Materials via the Versatile Pechini-Type Sol - Gel Process: Synthesis and Characteristics. **J. Phys. Chem. C**, v. 111, p. 5835-5845, 2007.

LIU X.Y. *et al.* Self-assembled porous NiCo₂O₄ hetero-structure array for electrochemical capacitor. **Journal of Power Sources**, v. 239, p. 157-163, 2013.

LIU, C. *et al.* Advanced Materials for Energy Storage. **Advanced Energy Materials**, v. 22, p. 28–62, 2010.

LIU, M.C. *et al.* Facile fabrication of CoMoO₄ nanorods as electrode material for electrochemical capacitors. **Materials Letters**, v. 94, p. 197–200, 2013.

LOUARDI, A. *et al.* Characterization of cobalt oxide thin films prepared by a facile spray pyrolysis technique using perfume atomizer. **Journal of Alloys and Compounds**, v.509, p. 9183–9189, 2011.

LU P. *et al.* Supercapacitor and nanoscale research towards electrochemical energy storage. **International Journal of Smart and Nano Materials**, v.4, p. 2-26, 2013.

LUO, J.M.; GAO, B.; ZHANG, X.G. High capacitive performance of nanostructured Mn–Ni–Co oxide composites for supercapacitor. **Materials Research Bulletin**, v. 43 p. 1119–1125, 2008.

MEHER, S.K., RAO, G.R. Effect of microwave on the nanowire morphology, optical, magnetic, and pseudocapacitance behavior of Co₃O₄. **J. Phys. Chem. C**, v 115 p. 25543, 2011.

MENG, X. *et al.* Synthesis of SnO₂ nanoflowers and electrochemical properties of Ni/SnO₂ nanoflowers In supercapacitor. **Electrochimica Acta**, v. 109, p. 20-26, 2013.

MILLER, J.R. **Encyclopedia of Electrochemical Power Sources - Capacitors: Overview**. USA, Elsevier B.V., 2009, p. 587-599.

MUTHULAKSHMI, B. *et al.* Electrochemical deposition of polypyrrole for symmetric supercapacitors. **J Power Sources**, v. 158, p. 1533-1537, 2006.

NANNI, L. *et al.* Morphology, microstructure, and electrocatalytic properties of RuO₂-SnO₂ thin films. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 146, p. 220-225, 1999.

NASIBI, M.; GOLOZAR, M.A.; RASHED, G. Nano iron oxide (Fe₂O₃)/carbon black electrodes for electrochemical capacitors. **Materials Letters**, v. 85, p.40-43, 2012.

NATARAJAN. R. **Power System Capacitors**. 1 ed. New York. Taylor & Francis Group, 2005. Cap. 2, p. 17-33.

PAN, G.X. *et al.* Fabrication of porous Co/NiO core/shell nanowire arrays for electrochemical capacitor application. **Electrochemistry Communications**, v. 34, p. 146-149, 2013.

PELL, W.G.; CONWAY, B.E. Quantitative modeling of factors determining Ragone plots for batteries and electrochemical capacitors. **Journal of Power Sources**, V. 63, P. 255-266, 1996.

PONTES, F. M. *et al.* Low temperature synthesis and electrical properties of PbTiO₃ thin films prepared by the polymeric precursor method. **Thin Solid Films**, v. 366, p. 232-236, 2000.

PRASAD, K.R.; MIURA, N. Polyaniline–MnO₂ composite electrode for high energy density electrochemical capacitor. **Electrochem Solid-State Lett**, v. 7, p. A425-A428, 2004.

PU, J. *et al.* Nickel-cobalt hydroxide nanosheets arrays on Ni foam for pseudocapacitor applications. **Journal of Power Sources**, v. 250, p. 250-256, 2014.

RANDRIAMAHAZAKA, H.; ASAKA, K. Electromechanical Analysis by Means of Complex Capacitance of Bucky-Gel Actuators Based on Single-Walled Carbon Nanotubes and an Ionic Liquid. **J. Phys. Chem. C**, v 114 p. 17982-17988, 2010.

RIOS, E.C. *et al.* Poly(3-methylthiophene)/MnO₂ composite electrodes as electrochemical capacitors. **J Power Sources**, v. 163, p. 1137-1142, 2007.

RIOS, E.C. *et al.* Poly (3,4-ethylenedioxythiophene)/MnO₂ composite electrodes for electrochemical capacitors. **Solid State Sci.**, v. 13, p. 1978-1983, 2011.

SEBASTIAN, M.; NETHRAVATHI, C.; RAJAMATHI, M. Interstratified hybrids of α -hydroxides of nickel and cobalt as supercapacitor electrode materials. **Materials Research Bulletin**, v. 48, p. 2715-2719, 2013.

SHAN, Y.; GAO, L. Formation and characterization of multi-walled carbon nanotubes/Co₃O₄ nanocomposites for supercapacitors. **Materials Chemistry and Physics** 103 (2007) 206–210.

SHAO, M. *et al.* Core–Shell Layered Double Hydroxide Microspheres with Tunable Interior Architecture for Supercapacitors. **Chem. Mater**, v. 24, p. 1192-1197, 2012.

SHORTALL, R.; DAVIDSDOTTIR, B.; AXELSSON, G. Development of a sustainability assessment framework for geothermal energy projects. **Energy for Sustainable Development**, v. 27, p. 28-45, 2015.

SHUKLA, A.K. *et al.* Electrochemical capacitors: Technical challenges and prognosis for future markets. **Electrochimica Acta**, v. 84, p. 165-173, 2012.

SIMON, P.; GOGOTSI, Y. Materials for electrochemical capacitors. **Nature Materials**, v. 7, p. 845-854, 2008.

SINGH, A.; CHANDRA A. Significant Performance Enhancement in Asymmetric Supercapacitors based on Metal Oxides, Carbon nanotubes and Neutral Aqueous Electrolyte. **Scientific Reports**, v. 5, p. 15551, 2015/online.

SINGH, V. *et al.* Graphene based materials: Past, present and future. **Progress in Materials Science**, v. 56, pag. 1178-1271, 2011.

SMART, L.E.; MOOR, E.A. **Solid State Electrochemistry - An Introduction**. 3 ed. New York. Taylor and Francis Group, LLC, 2005. Cap. 2, p. 1-14.

TABERNA, P.L.; SIMON, P.; FAUVARQUE F. Electrochemical Characteristics and Impedance Spectroscopy Studies of Carbon-Carbon Supercapacitors. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 150, p. A292-A300, 2003.

TABERNA, P.L.; SIMON, P.; FAUVARQUE, J. F. Electrochemical Characteristics and Impedance Spectroscopy Studies of Carbon-Carbon Supercapacitors. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 150, p. A292-A300, 2003.

TEREZO, A. J.; PEREIRA, E. C. Preparation and characterisation of Ti/RuO₂ anodes obtained by sol-gel and conventional routes. **Materials Letters**, v. 53, p. 339-345, 2002.

TIAN *et al.* Ni(OH)₂ nanosheet@Fe₂O₃ nanowire hybrid composite arrays for high-performance supercapacitor electrodes. **Nano Energy** (2013)

TRASATTI, S. “**Transition Metal Oxide: Versatile materials for electrocatalysis**”, **IN: The electrochemistry of novel materials**. J. Lipkowskt & P. N. Ross (Eds). Weirheim, VCG, 1994, p. 207-295.

TRASATTI, S. Electrocatalysis: understanding the success of DSA[®], **Electrochimica Acta**, v. 45, p. 2377–2385, 2000.

TRASATTI, S.; GRADY, W. E. O. “**Properties and applications of RuO₂-based electrodes**”. **IN: Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering**.

H. Gersischer & C. W. Tobias (Eds). New York, Wiley – Interscience, 1991, p. 177-261.

TUMMALA, R.; GUDURU, R.K.; MOHANTY, P.S. Nanostructured Co_3O_4 electrodes for supercapacitor applications from plasma spray technique. **Journal of Power Sources**, v. 209, p. 44-51, 2012.

UNUMA, H. *et al.* Preparation of Co_3O_4 thin films by a modified chemical-bath method. **Thin Solid Films**, v. 468, pg]. 4-7, 2004.

VIJAYAKUMAR, J. *et al.* Electrodeposition of Ni-Co-Sn alloy from choline chloride-based deep eutectic solvent and characterization as cathode for hydrogen evolution in alkaline solution. **International journal of hydrogen energy**, v. 38, p. 10208-10214, 2013.

VIJAYAKUMAR, S. *et al.* Microwave assisted synthesis of Co_3O_4 nanoparticles for high-performance supercapacitors. **Electrochimica Acta**, v.106, p. 500-505, 2013.

VIJAYAKUMAR, S.; NAGAMUTHU, S.; MURALIDHARAN, G. Porous NiO/C Nanocomposites as Electrode Material for Electrochemical Supercapacitors. **Sustainable Chem. Eng.**, v. 1, p. 1110-1118, 2013.

WANG W. *et al.* Ni-SiO₂ and Ni-Fe-SiO₂ catalysts for methane decomposition to prepare hydrogen and carbon filaments. International **Journal of Hydrogen Energy**, v. 37, p. 9058-9066, 2012.

WANG, R.T. *et al.* Mesoporous Co₃O₄ materials obtained from cobaltcitrate complex and their high capacitance behavior, **Journal of Power Sources**, v. 217, p. 358-363, 2012.

WANG, X. *et al.* Citric acid-assisted sol-gel synthesis of nanocrystalline LiMn₂O₄ spinel as cathode material, **Journal of Crystal Growth**. v. 256, p. 123-127, 2003.

WANG, Y.G.; WANG, Z.D.; XIA, Y.Y. An asymmetric supercapacitor using RuO₂/TiO₂ nanotube composite and activated carbon electrodes. **Electrochimica Acta**, v.50, p. 5641-5646, 2005.

WINTER, M.; BRODD, R.J. What are Batteries, Full Cells and Supercapacitors. **Chem. Rev.** v. 104, p. 4245-4269, 2004.

WU, J.B. *et al.* Pseudocapacitive properties of electrodeposited porous nanowall Co₃O₄ film. **Electrochimica Acta**, v. 56, p. 7163 – 7170, 2011.

WU, N.L. Nanocrystalline oxide supercapacitors. **Materials Chemistry and Physics**, v. 75, p. 6-11, 2002.

WU, T. *et al.* Uniform urchin-like nickel cobaltite microspherical superstructures constructed by one-dimension nanowires and their application for electrochemical capacitors. **Electrochimica Acta**, v. 81, p. 172-178, 2012.

WU, Y.; WANG, X. Preparation and characterization of single-phase α -Fe₂O₃ nanoparticles by Pechini sol–gel method. **Materials Letters**, v. 65, p. 2062-2065, 2011.

XIA, X.H. *et al.* Morphology effect on the electrochromic and electrochemical performances of NiO thin films. **Electrochimica Acta**, v. 53, p. 5721-5724, 2008.

XIE, L. *et al.* Co_xNi_{1-x} double hydroxide nanoparticles with ultrahigh specific capacitances as supercapacitor Electrode materials. **Electrochimica Acta**. v. 78, p. 205-211, 2012.

XIONG, G.; KUNDU, A.; FISHER T.S. **Thermal Effects in Supercapacitors**. 1 ed. New York, Springer, 2015, Cap. 3, p.58-59.

XU, B. *et al.* Activated carbon fiber cloths as electrodes for high performance electric double layer capacitors. **Electrochim Acta**, v. 52, p. 4595-4598, 2007.

XU, J. *et al.* Preparation and electrochemical capacitance of cobalt oxide (Co₃O₄) nanotubes as supercapacitor material. **Electrochimica Acta**, v. 56, p. 732-736, 2010.

YAN, Y. *et al.* Controlled synthesis of hierarchical polyaniline nanowires/ordered bimodal mesoporous carbon nanocomposites with high surface area for supercapacitor electrodes. **Journal of Power Sources**, v. 240, p. 544-550, 2013.

YANG, X.H. *et al.* Interfacial synthesis of porous MnO₂ and its application in electrochemical capacitor. **Electrochim Acta**, v. 53, p. 752-757, 2007.

YANG, C. *et al.* Complex Impedance with Transmission Line Model and Complex Capacitance Analysis of Ion Transport and Accumulation in Hierarchical Core-Shell Porous Carbons. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 160, p. H271-H278, 2013.

YANG, W. *et al.* Effects of solvent on the morphology of nanostructured Co₃O₄ and its application for high-performance supercapacitors, **Electrochimica Acta**, v. 112, p. 378-385, 2013.

YANG, W. *et al.* Hydrothermal synthesis of reduced graphene sheets/Fe₂O₃ nanorods composites and their enhanced electrochemical performance for supercapacitors. **Solid State Sciences**, v. 20, p. 46-53, 2013.

YOKOSHIMA, K. *et al.* Electrochemical supercapacitor behavior of nanoparticulate rutile-type Ru_{1-x}V_xO₂. **J. Power Sources**, v. 160, p. 1480-1486, 2006.

YU, A.; CHABOT, V.; ZHANG, J. Electrochemical Supercapacitors for Energy Storage and Delivery: **Fundamentals and Applications**. 1 ed. New York. Taylor & Francis Group, 2013. Cap. 4, p. 151-174.

YU, Y.T.; DUTTA, P. Examination of Au/SnO₂ core-shell architecture nanoparticle for low temperature gas sensing applications. **Sensors and Actuators B**, v. 157, p. 444–449, 2011.

YUAN, G.H. *et al.* Electrochemical behavior of activated-carbon capacitor material loaded with nickel oxide. **Carbon**, v. 43, p. 2913-2917, 2005.

YUAN, C. *et al.* Facile synthesis and self-assembly of hierarchical porous NiO nano/micro spherical superstructures for high performance supercapacitors. **J. Mater. Chem.**, v. 19, p.5772-5777, 2009.

ZHANG, C. *et al.* Electrochemical performance of asymmetric supercapacitor based on Co₃O₄/AC materials. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 706, p. 1-6, 2013.

ZHANG, Y. *et al.* Progress of Electrochemical Capacitor Electrode Materials: A Review. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 34, p. 4889-4899, 2009.

ZHANG, Y.Q. *et al.* Synthesis of porous Co₃O₄ nanoflake array and its temperature behavior as pseudo-capacitor electrode. **Journal of Power Sources**, v. 256, p. 200-205, 2014.

ZHAO, Y. *et al.* Easy synthesis of ordered meso/macroporous carbon monolith for use as electrode in electrochemical capacitors. **Mater Lett**, v. 62, p. 548-551, 2008.

ZHAO, G. *et al.* Hierarchical porous Co₃O₄ films with size-adjustable pores as Li ion Battery anodes with excellent rate performances. **Electrochimica Acta**, v. 114, p. 251-258, 2013.

ZHOU, J. *et al.* Effect of cation nature of zeolite on carbon replicas and their electrochemical capacitance. **Electrochimica Acta**, v. 89, p. 763-770, 2013.

ZHU, J. *et al.* Direct synthesis of porous NiO nanowall arrays on conductive substrates for supercapacitor application. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 184, p. 578–583, 2011.