



UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS  
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA  
LABORATÓRIO DE ELETROQUÍMICA E ENERGIA



***LIANET AGUILERA DOMÍNGUEZ***

**DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE  
FILMES BICAMADA DE Ni(OH)<sub>2</sub> E CoOOH PARA  
APLICAÇÃO EM DISPOSITIVOS DE  
ARMAZENAMENTO DE ENERGIA**

MANAUS  
2018

**LIANET AGUILERA DOMÍNGUEZ**

**DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE  
FILMES BICAMADA DE Ni(OH)<sub>2</sub> E CoOOH PARA  
APLICAÇÃO EM DISPOSITIVOS DE  
ARMAZENAMENTO DE ENERGIA**

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Amazonas, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Doutora em Química, área de Físico-Química.

**Orientador: PROF. DR. LEANDRO APARECIDO POCRIFKA**

MANAUS  
2018

## Ficha Catalográfica

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

D671d Dominguez, Lianet Aguilera  
Desenvolvimento e caracterização de filmes bicamadas de hidróxido de níquel e oxihidróxido de cobalto para aplicação em dispositivos de armazenamento de energia / Lianet Aguilera Dominguez. 2018  
138 f.: 31 cm.

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

1. hidróxido de níquel. 2. oxihidróxido de cobalto. 3. filmes bicamada. 4. supercapacitores. I. Pocrifka, Leandro Aparecido II. Universidade Federal do Amazonas III. Título

# LIANET AGUILERA DOMÍNGUEZ

## DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES BICAMADA DE Ni(OH)<sub>2</sub> E CoOOH PARA APLICAÇÃO EM DISPOSITIVOS DE ARMAZENAMENTO DE ENERGIA

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Amazonas, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Doutora em Química, área de Físico-Química.

Aprovado em: 27 de abril de 2018

### BANCA EXAMINADORA



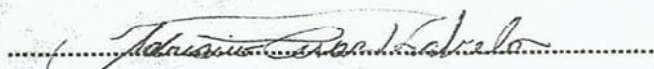
**Prof. Dr. Leandro Aparecido Pocrifka – Presidente**



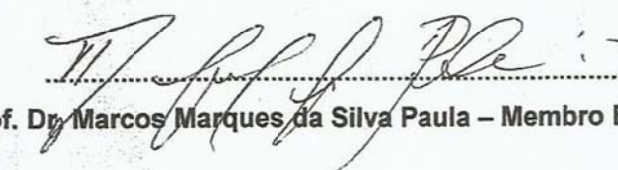
**Prof. Dr. Walter Ricardo Brito – Membro UFAM**



**Prof. Dr. Emerson da Costa Rios – Membro UFAM**

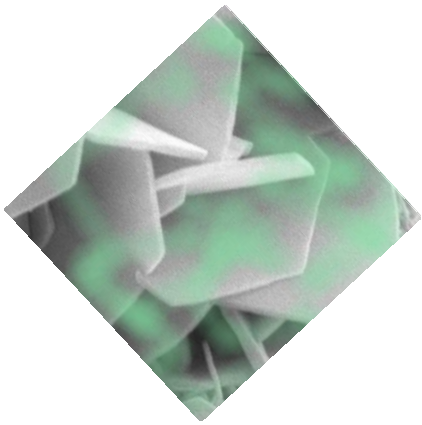


**Prof. Dr. Adriano César Rabelo – Membro Externo/UFOPA**



**Prof. Dr. Marcos Marques da Silva Paula – Membro Externo**



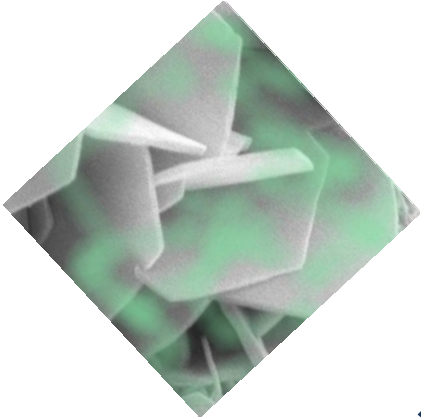


# *Dedicatoria*

---

*A mí Juliet*  
*A tí que eres mi fuerza, mi*  
*motivación, mi alegría*

*A mí esposo Yuri*  
*por acreditar*



# *Agradecimientos*

---

# AGRADECIMENTOS

---

*Agradecimentos especiais a meu orientador Prof. Dr. Leandro Aparecido Procrifka, pelo apoio, orientação, pelos ensinamentos e, sobretudo, pela confiança.*

*Ao Programa de Pós-graduação em Química, por me acolher, ao Prof. Dr Alfonso que deu a oportunidade do processo seguir na frente.*

*Aos colegas do grupo e do laboratório pela troca de conhecimentos, pela amizade.*

*À CAPES pelo suporte financeiro.*

*Aos Professores Fidel Guerrero e Ernesto Govea pela revisão da tese, pela ajuda incondicional.*

*Ao Prof. Eduardo Padrón pelas contribuições a este trabalho.*

*A Yonni por sua ajuda sempre que precisei, por sua disposição.*

*A meus pais, pela vida, pelo amor, pela confiança e carinho incondicionais.*

*A minha família, que mesmo desde longe sempre está presente. A minha irmã, meu sobrinho, a Omaidá, a Nilda, a todos vocês agradeço.*

*Aos amigos, os que estão perto, os que estão longe.*

*Agradeço a minha princesa, minha florzinha Juliet, por ser a maior motivação na minha vida para intentar ser melhor a cada dia.*

*Agradeço eternamente a meu esposo Yurimiler, meu companheiro de sempre. Sou grata a ti por tua presença todos esses anos e sempre ter a palavra certa para cada momento. Pela parceria, pelo carinho, pela ajuda, pelo amor, muito obrigada.*

*Agradeço a todos aqueles que de uma forma ou de outra tiveram a ver com este trabalho, aqueles me deram seu apoio, uma palavra de encorajamento, a todos:*

**“Muito Obrigada”**

# RESUMO

---

No presente trabalho se apresentam e discutem os resultados referentes à obtenção por via eletroquímica de filmes bicamadas de CoOOH-Ni(OH)<sub>2</sub>. Para isso foram estudadas diferentes condições de eletrodeposição dos componentes simples Ni(OH)<sub>2</sub> e CoOOH. No caso da deposição de Ni(OH)<sub>2</sub> se estudou a influência da temperatura de eletrodeposição na resposta eletroquímica dos filmes a partir da deposição a 5 °C, 10 °C, 15 °C, 20 °C e 25 °C. Por meio da Voltametria Cíclica foram determinadas as diferentes contribuições na carga armazenada no material. Como resultado a destacar foi encontrado que nos filmes depositados a 10 °C, tanto as áreas mais internas do material, como as externas, participam do processo de armazenamento de carga, obtendo-se elevados valores de capacitância de 2549 Fg<sup>-1</sup>. Nos filmes de CoOOH foi estudada a influência do substrato no desempenho do material. Para isso os filmes foram depositados em placas de Ti, placas de aço e malha de aço. Os filmes depositados em placa de aço mostraram desempenho eletroquímico superior, com elevados valores de capacitância de 614,3 F g<sup>-1</sup> e uma estabilidade de 92,6 % depois de 1000 ciclos de Voltametria Cíclica. Tendo em conta as melhores condições de obtenção dos filmes simples, foram desenvolvidos filmes bicamada de CoOOH-Ni(OH)<sub>2</sub> a partir da oxidação eletroquímica dos filmes de Co(OH)<sub>2</sub> e Ni(OH)<sub>2</sub> usados como precursores. A caracterização a partir da Espectroscopia Raman mostrou a efetiva conversão de Co(OH)<sub>2</sub> a CoOOH, com preservação do Ni(OH)<sub>2</sub>. Os filmes bicamadas mostraram elevado desempenho eletroquímico como resultado da sinergia entre os componentes. Valores de capacitância de 1795 F g<sup>-1</sup> a 1,0 mA cm<sup>-2</sup> e uma retenção da capacitância de 96,82 % a 10 mA cm<sup>-2</sup> foram características relevantes dos filmes bicamada, tornando-os um material promissor na aplicação como eletrodo para dispositivos de armazenamento de energia.

**Palavras-chave:** hidróxido de níquel, oxihidróxido de cobalto, filmes bicamada CoOOH-Ni(OH)<sub>2</sub>, supercapacitores.

# ABSTRACT

---

The present work presents and discusses the results concerning the electrochemical syntheses of CoOOH-Ni(OH)<sub>2</sub> bilayer films. For this, different conditions of electrodeposition of the simple components Ni(OH)<sub>2</sub> and CoOOH were studied. In the case of Ni(OH)<sub>2</sub> deposition, the influence of the electrodeposition temperature on the electrochemical response of the films was studied from the deposition to 5 °C, 10 °C, 15 °C, 20 °C and 25 °C . By means of the Cyclic Voltammetry the different contributions in the charge stored in the material were determined. As a result, it was found that in the films deposited at 10 °C, both the innermost areas of the material, as well as the external ones, participate in the charge storage process, obtaining high capacitance values of 2549 F g<sup>-1</sup>. In the CoOOH films, the influence of the substrate on the performance of the material was studied. For this the films were deposited in Ti plates, steel plates and steel mesh. The films deposited on a steel plate showed superior electrochemical performance with high capacitance values of 614,3 F g<sup>-1</sup> and a stability of 92,6% after 1000 cycles of Cyclic Voltammetry. Taking into account the best conditions of obtaining simple films, CoOOH-Ni(OH)<sub>2</sub> bilayer films were developed from the electrochemical oxidation of Co(OH)<sub>2</sub> and Ni(OH)<sub>2</sub> films used as precursors. The characterization from Raman Spectroscopy showed the effective conversion of Co(OH)<sub>2</sub> to CoOOH, with preservation of Ni(OH)<sub>2</sub>. The bilayer films showed high electrochemical performance as a result of the synergy between the components. Capacitance values of 1795 F g<sup>-1</sup> at 1,0 mA cm<sup>-2</sup> and capacitance retention of 96,82 % at 10 mA cm<sup>-2</sup> were relevant characteristics of bilayer films, making these a promising material in the application as electrode for energy storage devices.

**Keywords:** nickel hydroxide, cobalt oxyhydroxide, CoOOH-Ni(OH)<sub>2</sub> bilayer films, supercapacitors.

# LISTA DE FIGURAS

---

1.1	Mecanismos de armazenamento de energia.....	21
1.2	Pseudocapacitância redox no RuO <sub>2</sub> (a). Pseudocapacitância de intercalação no Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (T- fase) (b).....	23
1.3	Efeito do tamanho de partícula no desenvolvimento da pseudocapacitância.....	24
1.4	Dispositivo de armazenamento de energia do futuro.....	26
1.5	Principais parâmetros eletroquímicos que podem ser obtidos a partir de um voltamograma cíclico.....	27
1.6	Dependência da corrente do pico de oxidação com a velocidade de varredura na discriminação dos mecanismos de armazenamento em amostras de V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> .....	28
1.7	Célula eletroquímica representada a partir de um modelo em série simples.....	32
1.8	Circuito de Randles e resposta idealizada no plano complexo de impedância....	33
1.9	Representação típica da Capacitância Complexa vs frequência.....	35
1.10	Q/S e P/S em função da frequência. Do intercepto (Q/S=P/S) pode ser calculado $\tau_o$ .....	37
1.11	Representação das transformações de fase do hidróxido de níquel.....	38
1.12	Voltamograma Cíclico das fases $\alpha$ - Ni(OH) <sub>2</sub> e $\beta$ - Ni(OH) <sub>2</sub> .....	41
2.1	Esquema da obtenção dos filmes bicamadas de CoOOH-Ni(OH) <sub>2</sub> .....	51
2.2	Supercapacitor simétrico CoOOH- Ni(OH) <sub>2</sub> // CoOOH- Ni(OH) <sub>2</sub> . a) Esquema do dispositivo. b) Fotografia de um eletrodo de CoOOH- Ni(OH) <sub>2</sub> . c) Fotografia do dispositivo usado para realizar os testes.....	52
3.1	Curvas de eletrodeposição dos filmes de Ni(OH) <sub>2</sub> em diferentes temperaturas	59
3.2	Imagens de MEV do Ni(OH) <sub>2</sub> eletrodepositados em diferentes temperaturas: 5 °C (a); 10 °C (b); 15 °C (c); 20 °C (d); 25 °C (e).....	61
3.3	DRX dos filmes de Ni(OH) <sub>2</sub> depositados em diferentes temperaturas. ....	63
3.4	Relação de intensidade relativa entre (hkl) (110) e (111) como uma função da temperatura de eletrodeposição.....	64
3.5	Tamanho de cristalito e estresse de rede a partir do plano (111) como uma	

função da temperatura.....	65
3.6 Curvas de VC dos filmes de hidróxido de níquel depositados a diferentes temperaturas: 5 °C (a), 10 °C (b), 15 °C (c), 20 °C (d), 25 °C (e).....	67
3.7 Curvas de VC a 10 mV s <sup>-1</sup> dos filmes de Ni(OH) <sub>2</sub> depositados a diferentes temperaturas.....	68
3.8 Gráfico de log <i>i</i> <sub>pa</sub> vs log <i>v</i> dos filmes de Ni(OH) <sub>2</sub> depositados a diferentes temperaturas representando o ajuste linear, cuja inclinação é calculado o parâmetro <i>b</i>	69
3.9 Dependência da carga com a velocidade de varredura para as amostras de Ni(OH) <sub>2</sub> a 10 °C e 25 °C (a) comportamento de <i>I/q</i> em função de <i>v</i> <sup>1/2</sup> . (b) relação entre <i>q</i> e <i>I/v</i> <sup>1/2</sup> .....	71
3.10 Gráfico de corrente de pico anódico ( <i>i</i> <sub>p</sub> ) vs Raiz quadrada da velocidade de varredura ( <i>v</i> <sup>1/2</sup> ).....	73
3.11 Curvas de descarga galvanostática na densidade de corrente de 1 mA cm <sup>-2</sup> dos filmes de Ni(OH) <sub>2</sub> depositados a diferentes temperaturas .....	74
3.12 Capacitância específica em função da densidade de corrente dos filmes de Ni(OH) <sub>2</sub> depositados a diferentes temperaturas.....	76
3.13 Desempenho cíclico dos filmes de Ni(OH) <sub>2</sub> a diferentes temperaturas (carga-descarga galvanostática realizada a 7 mA cm <sup>-2</sup> ).....	77
3.14 Plano de impedância complexa dos filmes de Ni(OH) <sub>2</sub> depositados a diferentes temperaturas. O gráfico inserido corresponde à região de altas frequências e frequências médias.....	78
3.15 (a) Magnitude de Bode <i> Z </i> e (b) ângulo de fase para os filmes de Ni(OH) <sub>2</sub> depositados a diferentes temperaturas.....	80
3.16 (a) Capacitância real e (b) capacitância imaginária em função da frequência para os filmes de Ni(OH) <sub>2</sub> depositados a diferentes temperaturas.....	82
3.17 Potência ativa P( $\omega$ ) e reativa Q( $\omega$ ) em função da frequência nos filmes de Ni(OH) <sub>2</sub> depositados a diferentes temperaturas: (a) 5 °C, (b) 10 °C, (c) 15 °C, (d) 20 °C, (e) 25 °C.....	84
4.1 Oxidação eletroquímica dos filmes de $\alpha$ - Co(OH) <sub>2</sub> para formar o $\gamma$ -CoOOH.....	89
4.2 DRX dos filmes de $\alpha$ -Co(OH) <sub>2</sub> (a) e de $\gamma$ -CoOOH (b) depositados em substrato de aço e titânio.....	90
4.3 Imagens de MEV dos filmes de $\alpha$ -Co(OH) <sub>2</sub> (a,b,c) e $\gamma$ -CoOOH (d,e,f) depositados sobre placa de aço, malha de aço e placa de titânio, respectivamente.....	92



4.4	Voltametria Cíclica a $5 \text{ mV s}^{-1}$ dos filmes de CoOOH depositados em placa de aço, malha de aço e placa de Ti.....	93
4.5	Dependência da carga com a velocidade de varredura para as amostras de CoOOH em diferentes substratos (a) comportamento de $I/q$ em função de $v^{1/2}$ . (b) relação entre $q$ e $I/v^{1/2}$ .....	95
4.6	Gráfico de $\log(i_{pa})$ vs $\log(v)$ dos filmes de CoOOH em diferentes substratos, representando o ajuste linear de cuja inclinação é calculado o parâmetro $b$ .....	97
4.7	Curvas de carga-descarga galvanostática à densidade de corrente de $1 \text{ mA cm}^{-2}$ dos filmes de CoOOH depositados nos diferentes substrato.....	98
4.8	Retenção da capacitância em função da densidade de corrente dos filmes de CoOOH depositados em diferentes substratos.....	99
4.9	Plano de impedância complexa dos filmes de CoOOH depositados em diferentes substratos. Inserido: região de altas frequências.....	101
4.10	Ângulo de fase dos filmes de CoOOH depositados em diferentes substratos.....	102
4.11	Capacitância imaginária (a) e Capacitância real (b) em função da frequência dos filmes de CoOOH nos diferentes substratos.....	103
4.12	Desempenho cíclico dos filmes de CoOOH depositados em placa de aço (a) Inserido: VC do primeiro ciclo e o ciclo 1000. Gráfico de Nyquist para os filmes ciclados e sem ciclar (b).....	105
5.1	Espectro Raman dos hidróxidos simples $\text{Ni(OH)}_2$ e (a), filmes bicamada $\text{Co(OH)}_2/\text{Ni(OH)}_2$ sem oxidação eletroquímica (b) filme bicamada de oxihidróxido de cobalto- hidróxido de níquel (c).....	108
5.2	Voltamogramas dos filmes bicamadas de $\text{CoOOH}/\text{Ni(OH)}_2$ e $\text{Ni(OH)}_2/\text{CoOOH}$ na velocidade de varredura de $20 \text{ mV s}^{-1}$ .....	111
5.3	Curvas de Carga- Descarga Galvanostática dos filmes $\text{CoOOH}/\text{Ni(OH)}_2$ e $\text{Ni(OH)}_2/\text{CoOOH}$ em uma densidade de corrente de $1,0 \text{ mA cm}^{-2}$ .....	112
5.4	Voltamograma cíclico dos filmes de $\text{CoOOH}/\text{Ni(OH)}_2$ em diferentes velocidades de varredura (a). Dependência da corrente dos picos com a raiz quadrada da velocidade de varredura (b).....	113
5.5	(a) Curvas de carga- descarga dos filmes de $\text{CoOOH}/\text{Ni(OH)}_2$ e (b) Capacitância dos filmes para diferentes densidades de corrente.....	115
5.6	Diagrama de Nyquist para os filmes bicamadas de $\text{CoOOH}-\text{Ni(OH)}_2$ e $\text{Ni(OH)}_2-\text{CoOOH}$ . Inserido região de altas frequências nos filmes de $\text{CoOOH}-\text{Ni(OH)}_2$ .....	116
5.7	Dependência da capacitância real (a) e imaginária (b) com a frequência nos	

filmes de $\text{CoOOH/Ni(OH)}_2$ e $\text{Ni(OH)}_2/\text{CoOOH}$ .....	118
5.8 Potência reativa (P/S) e potência ativa (Q/S) normalizadas vs frequência, para os eletrodos de $\text{CoOOH/Ni(OH)}_2$ e $\text{Ni(OH)}_2/\text{CoOOH}$ .....	119
5.9 (a) Imagens dos componentes e do dispositivo simétrico $\text{CoOOH/Ni(OH)}_2//\text{CoOOH-Ni(OH)}_2$ , (b) Curvas de VC nas diferentes velocidades de varredura, (c) Curvas de CDG nas diferentes correntes, (d) Gráfico de Nyquist.....	121

# LISTA DE TABELAS

---

1.1	Parâmetros da rede das fases do hidróxido de níquel.....	39
2.1	Reagentes usados na obtenção e caracterização do Ni(OH) <sub>2</sub> .....	48
3.1	Cálculo de carga armazenada e as contribuições para os filmes de Ni(OH) <sub>2</sub> depositados a diferentes temperaturas.....	72
3.2	Parâmetros eletroquímicos do Ni(OH) <sub>2</sub> calculados a partir da Capacitância Complexa .....	81
3.3	Parâmetros eletroquímicos do Ni(OH) <sub>2</sub> calculados a partir da Potência Complexa.....	85
4.1	Parâmetros eletroquímicos dos filmes de CoOOH calculados das curvas de VC.....	94
4.2	Carga armazenada nas diferentes regiões do material.....	96
5.1	Parâmetros eletroquímicos do supercapacitor simétrico CoOOH/Ni(OH) <sub>2</sub> //CoOOH/Ni(OH) <sub>2</sub> .....	122

# LISTA DE ABREVIATURAS

---

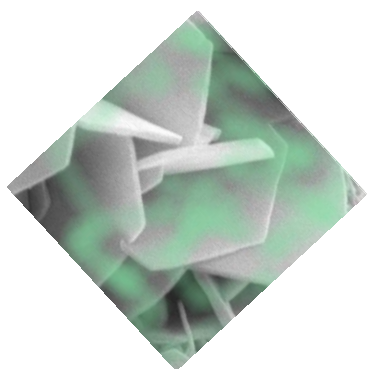
ac	Corrente alternada
AEE	Armazenamento de Energia Elétrica
CDCE	Capacitores de Dupla Camada Elétrica
$C'$	Capacitância real
$C''$	Capacitância imaginária
CDG	Carga Descarga Galvanostática
CIF	Crystallographic Information File
DRX	Difração de Raios X
EIE	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica
FWHM	Full Width at Half Maximum
ITO	Óxido de estanho- indio
JCPDF	Joint Committee on Powder Diffraction Standards
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
PVA	Álcool polivinílico
$P(w)$	Potência ativa
$Q(w)$	Potência reativa
$S(w)$	Potência Complexa
TG	Termogravimetria
VC	Voltametria Cíclica

# SUMÁRIO

---

	Pág
<b>INTRODUÇÃO .....</b>	<b>15</b>
<b>OBJETIVOS .....</b>	<b>19</b>
<b>CAPÍTULO I. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>20</b>
1.1 O armazenamento de energia eletroquímica. Mecanismos de armazenamento .....	20
1.2 A Voltametria Cíclica no estudo dos mecanismos de armazenamento de energia .....	26
1.3 Estudo por Espectroscopia de Impedância Eletroquímica, Capacitância Complexa e Potência Complexa.....	30
1.3.1 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE).....	31
1.3.2 Capacitância Complexa.....	34
1.3.3 Potência Complexa.....	36
1.4 Características do Hidróxido de Níquel, Oxihidróxido de Cobalto e Hidróxidos duplos de Ni-Co .....	37
1.4.1 Hidróxido de níquel.....	37
1.4.2 Oxihidróxido de Cobalto.....	43
1.4.3 Hidróxidos duplos de Níquel – Cobalto.....	46
<b>CAPÍTULO II. PARTE EXPERIMENTAL.....</b>	<b>48</b>
2.1 Reagentes .....	48
2.2 Célula eletroquímica.....	49
2.3 Preparação dos substratos.....	49
2.4 Obtenção dos filmes simples Ni(OH) <sub>2</sub> , Co(OH) <sub>2</sub> , CoOOH e os bicamadas de Ni(OH) <sub>2</sub> .CoOOH e CoOOH- Ni(OH) <sub>2</sub> .....	50
2.5 Preparação do eletrólito em gel .....	51
2.6 Fabricação do dispositivo Supercapacitor.....	51
2.7 Caracterização Estrutural por Difração de Raios X.....	52
2.8 Caracterização por Microscopia Eletrônica de Varredura .....	53
2.9 Caracterização por Espectroscopia Raman .....	54

<b>2.10</b>	<b>Caracterização eletroquímica.....</b>	<b>54</b>
<b>2.10.1</b>	<b>Voltametria Cíclica.....</b>	<b>54</b>
<b>2.10.2</b>	<b>Carga- Descarga Galvanostática.....</b>	<b>55</b>
<b>2.10.3</b>	<b>Testes de estabilidade.....</b>	<b>56</b>
<b>2.10.4</b>	<b>Caracterização por EIE.....</b>	<b>56</b>
<b>CAPÍTULO III. Obtenção e Caracterização dos filmes de hidróxido de níquel.....</b>		<b>57</b>
<b>3.1</b>	<b>Mecanismo de formação do Ni(OH)<sub>2</sub> .....</b>	<b>57</b>
<b>3.2</b>	<b>Caracterização microestrutural dos filmes de Ni(OH)<sub>2</sub>.....</b>	<b>60</b>
<b>3.3</b>	<b>Caracterização Eletroquímica dos filmes de Ni(OH)<sub>2</sub>.....</b>	<b>66</b>
<b>CAPÍTULO IV: Obtenção e caracterização dos filmes de oxihidróxido de cobalto .....</b>		<b>87</b>
<b>4.1</b>	<b>Mecanismo de formação do CoOOH .....</b>	<b>87</b>
<b>4.2</b>	<b>Caracterização microestrutural dos filmes de Co(OH)<sub>2</sub> e CoOOH.....</b>	<b>91</b>
<b>4.3</b>	<b>Caracterização Eletroquímica dos filmes de CoOOH.....</b>	<b>93</b>
<b>CAPÍTULO V: Obtenção e Caracterização de filmes bicamadas de oxihidróxido de cobalto e hidróxido de níquel .....</b>		<b>107</b>
<b>5.1</b>	<b>Caracterização por Espectroscopia Raman dos filmes bicamada.....</b>	<b>107</b>
<b>5.2</b>	<b>Caracterização eletroquímica dos filmes bicamada .....</b>	<b>110</b>
<b>5.3</b>	<b>Dispositivo supercapacitor simétrico .....</b>	<b>120</b>
<b>CONCLUSÕES .....</b>		<b>124</b>
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>		<b>126</b>
<b>ANEXO.....</b>		<b>137</b>



# *Introdução*

---

# INTRODUÇÃO

---

Nas décadas passadas, os modelos de desenvolvimento baseados no consumo e produção de energia através da queima de combustíveis fósseis, têm causado sérios impactos na ecologia e economia do planeta. Estes problemas conduziram à necessidade de reduzir a dependência sobre este tipo de combustíveis, produzindo tecnologias de energia limpa e amigável com o meio ambiente, o que constitui atualmente uns dos maiores desafios científicos. Neste contexto, as tecnologias de energia eletroquímicas, são chamadas a ocupar um lugar fundamental na produção e armazenamento de energia desde que sejam projetadas para serem ecológicas e sustentáveis. (BADWAL *et al.*, 2014; MILLER; SIMON, 2012). Por outro lado, o armazenamento de energia desempenha um rol fundamental no dia a dia, devido a grande dependência com inúmeros dispositivos eletrônicos portáteis que requerem mobilidade. Também as fontes de energia renováveis como a energia eólica e solar, dada sua natureza intermitente, requerem dispositivos de armazenamento de energia altamente eficientes, que permitam armazenar a energia quando esta seja produzida e liberada quando seja necessário (LUKATSKAYA; DUNN; GOGOTSI, 2016). Entre os sistemas eletroquímicos para armazenamento e conversão de energia podemos encontrar as baterias e os supercapacitores.

A necessidade urgente de dispositivos eficientes de armazenamento de energia resultou em um esforço de pesquisa amplamente difundido em relação aos supercapacitores. Supercapacitor é o nome comercial dos capacitores eletroquímicos. Esses dispositivos consistem em dois eletrodos de alta condutividade separados por um eletrólito contendo espécies iônicas móveis. Como nos capacitores convencionais, quando é aplicada uma diferença de voltagem entre os eletrodos, a carga é armazenada na superfície dos eletrodos através de um excesso de elétrons em um dos lados do dispositivo e cargas positivas no outro lado. Diferentemente dos capacitores convencionais, a carga nos eletrodos é então equilibrada pela adsorção de cátions e ânions, na sua superfície. O excelente desempenho dos supercapacitores é devido ao mecanismo de adsorção de íons altamente reversível. Em contraste com as baterias, o processo de carga e descarga do dispositivo, não é limitado pela difusão de íons no volume dos eletrodos e, portanto, podem ser alcançadas densidades de potência mais altas, complementando assim às baterias (SALANNE *et al.*, 2016).



Embora os mecanismos para o armazenamento ou conversão de energia destes dois sistemas são diferentes, existem varias similaridades eletroquímicas entre eles. Por exemplo, consistem de dois eletrodos em contato com um eletrólito e os processos de troca de energia acontecem na interface eletrodo/ eletrólito. O transporte de íons e elétrons acontece separadamente e para isso os sistemas contam com uma membrana separadora permeável aos íons, ou seja, permite que ocorra a transferência de íons de um lado para o outro, além disso, previne a ocorrência de curto circuito entre os eletrodos (BADWAL *et al.*, 2014).

A maior parte dos supercapacitores comercializados é conhecida como Capacitores de Dupla Camada Elétrica (CDCE) e consistem de um desenho simétrico usando dois eletrodos de carbono com elevada área superficial e um eletrólito no aquoso. Nestes dispositivos, o armazenamento de cargas acontece a partir da formação reversível de uma dupla camada elétrica na interface eletrodo / eletrólito a partir de interações eletrostáticas. A rapidez com que acontecem estes processos garante uma elevada densidade de potência e estabilidade cíclica. Há outro tipo de supercapacitores, que são denominados pseudocapacitores, devido a utilizarem como material de eletrodo materiais redox que desenvolvem a pseudocapacitância. Neste caso o armazenamento de energia acontece a partir de rápidas e reversíveis reações redox principalmente na superfície do material (CHANDRA, 2012). Também podemos encontrar supercapacitores combinando os dois mecanismos de armazenamento antes mencionados, a partir de uma configuração assimétrica onde é usado um eletrodo de carbono como eletrodo positivo, e um material pseudocapacitivo como eletrodo negativo. Embora estes dispositivos desenvolvam elevados valores de densidade de potência, por exemplo, os CDCE podem desenvolver até  $9,0 \text{ kW kg}^{-1}$ , eles são caracterizados por baixa densidade de energia ( $2- 8 \text{ Wh kg}^{-1}$ ). Eles armazenam aproximadamente de uma a duas ordens de magnitude menos de energia que as baterias (baterias íon- Li conseguem armazenar até  $170 \text{ Wh kg}^{-1}$ ) (LE COMTE; BROUSSE; BÉLANGER, 2016; YU; CHEN, 2016). Diferentes estratégias têm sido desenvolvidas para aumentar a densidade de energia dos supercapacitores. Entre elas encontra-se o desenvolvimento de dispositivos híbridos, por combinação de um eletrodo baseado em carbono com um eletrodo faradáico típico de baterias. Esses dispositivos são atraentes porque o eletrodo faradáico permite aumentar a capacidade total do dispositivo, enquanto a rápida cinética de carga/descarga é mantida pelo eletrodo capacitivo. Outra estratégia para aumentar o desempenho dos dispositivos, é obter os materiais de eletrodo em forma nanoestruturada, dadas vantagens como grandes relações de superfície-volume, propriedades de transporte favoráveis e efeitos de confinamentos, resultado das dimensões da nanoescala (ZHANG, QIFENG *et al.*, 2013).

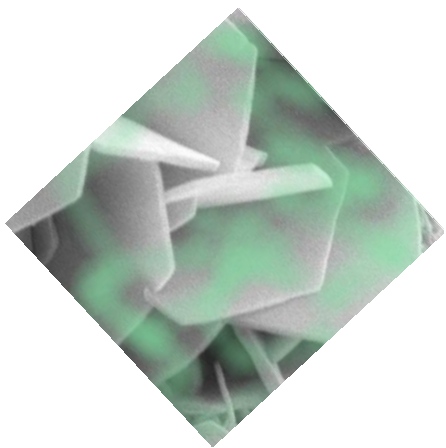
Os hidróxidos de metais de transição são atraentes para desenhar eletrodos que possam ser aplicados em supercapacitores híbridos, devido a suas elevadas capacitâncias específicas como resultado das reações redox com ânions hidroxila em eletrólitos alcalinos. A alta atividade redox dos hidróxidos de metais de transição se deve à estrutura lamelar que facilita a difusão dos íons desde o eletrólito até o bulk do material, fazendo o processo de armazenamento de cargas menos dependente da área superficial do material, comparado com outros óxidos metálicos (NGUYEN *et al.*, 2017). Dentro deles, o hidróxido de níquel tem sido reconhecido entre os mais atrativos, devido a seu baixo custo, suas excelentes propriedades eletroquímicas, método de sínteses simples e elevados valores de capacitância (LI, XIAO-JUN *et al.*, 2017; ZHANG, JUN *et al.*, 2017).

Quando este material é obtido de forma nanoestruturada, podem surgir propriedades pseudocapacitivas como resultado da diminuição das distâncias de difusão e intercalação reversível de íons na estrutura (AUGUSTYN; SIMON; DUNN, 2014). Neste caso, o valor total de capacitância obtido vai ser resultado de contribuições pseudocapacitivas, da dupla camada eléctrica e das reações faradáicas a partir da intercalação de íons. Esta combinação de contribuições conduz a altas densidades de energia e de potência, sendo esta uma grande motivação para o estudo e desenvolvimento deste material na forma nanoestruturada. Porém, sofre de baixa condutividade e com frequência é obtido em forma de aglomerados que dificulta a difusão dos íons do eletrólito na estrutura do material, comprometendo o desempenho eletroquímico do mesmo. A maioria dos estudos atuais sobre o hidróxido de níquel refere-se à pesquisa de novas rotas de sínteses que permitam obter o material nanoparticulados e sem aglomerados, e a obtenção de compósitos por mistura com materiais de carbono ou outros óxidos metálicos. Estas abordagens visam melhorar a condutividade do eletrodo e aumentar a utilização do material ativo obtendo assim eletrodos adequados para aplicações que precisem de altas densidades de energia e potência (LE COMTE; BROUSSE; BÉLANGER, 2016).

Entre os materiais mais usados para estes propósitos encontramos as fases oxidadas do cobalto (óxidos e oxihidróxidos) (BARDE *et al.*, 2004; JAGADALE *et al.*, 2013; PENG, LU *et al.*, 2017). Durante muito tempo, os óxidos de cobalto tem sido usados nas baterias Ni-Cd e Ni-MH como aditivos (WANG, MINMIM *et al.*, 2014; WEN *et al.*, 2016). Os principais métodos para obter os óxidos e oxihidróxidos de cobalto envolvem reações em meio básico na presença de um forte oxidante usando como precursor o hidróxido de cobalto que pode ser encontrado sob a forma de dois polimorfos ( $\alpha$  e  $\beta$ ) assim como o hidróxido de níquel. A oxidação do  $\alpha$ -  $\text{Co}(\text{OH})_2$  permite obter o  $\gamma$ - $\text{CoOOH}$  não estequiométrico que mostra

desempenho eletroquímico superior às outras fases devido à presença de íons  $\text{Co}^{4+}$  na sua estrutura que melhoram notavelmente a condutividade do material (BARDE *et al.*, 2004). A síntese deste material tem uma grande desvantagem relacionada à instabilidade do  $\alpha\text{-Co(OH)}_2$  que pelo geral tem uma estrutura turbostrática que se transforma a  $\beta\text{-Co(OH)}_2$  rapidamente por expulsão dos ânions inseridos entre as lamelas do material.

Uma atrativa solução a qual está sendo trabalhada há alguns anos é a obtenção dos hidróxidos duplos lamelares ou em camadas. Atenção especial foi dada aos hidróxidos de níquel e cobalto. A maioria dos estudos envolvendo os hidróxidos de Ni e Co são focados na resposta sinérgica dos mesmos, em comparação com os hidróxidos simples, por combinação da resposta redox dos pares  $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$  e  $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ . No entanto, estes materiais ainda mostram algumas fraquezas, a principal delas é a utilização do material ativo e os valores de capacidade obtidos, que por muito estão longe dos valores teóricos. O que parece ser o caminho mais viável para resolver estas dificuldades é o desenho racional dos materiais. A obtenção de heteroestruturas, como por exemplo, a núcleo-casca (do inglês core-shell) ou a obtenção de filmes em camadas, podem ser abordagens efetivas para combinar as propriedades de materiais diferentes. A continuação se apresentam os objetivos deste trabalho.



# *Objetivos*

---

# OBJETIVOS

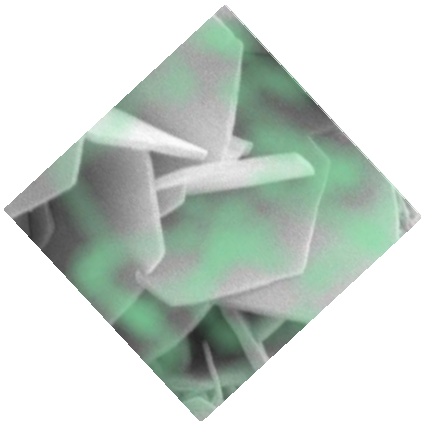
---

## **Objetivo principal:**

Desenvolvimento e caracterização microestrutural e eletroquímica de filmes bicamadas de  $\text{Ni(OH)}_2$  e  $\text{CoOOH}$  para uso como material de eletrodo em supercapacitores.

## **Objetivos específicos:**

- Sintetizar o  $\text{Ni(OH)}_2$  pelo método de eletrodeposição. Caracterizar microestruturalmente e eletroquimicamente os filmes sintetizados. Estudar a influência da temperatura de deposição na resposta eletroquímica do  $\text{Ni(OH)}_2$ .
- Sintetizar o  $\alpha\text{-Co(OH)}_2$  pelo método de eletrodeposição.
- Sintetizar o  $\gamma\text{-CoOOH}$  por oxidação eletroquímica partindo do  $\alpha\text{-Co(OH)}_2$  como precursor. Estudar a influência do substrato coletor de corrente na resposta eletroquímica do  $\gamma\text{-CoOOH}$ .
- Sintetizar filmes bicamadas de  $\gamma\text{-CoOOH-Ni(OH)}_2$  a partir das condições de sínteses estudadas para os elementos simples  $\text{CoOOH}$  e  $\text{Ni(OH)}_2$ . Estudar o desempenho eletroquímico dos filmes bicamada.
- Avaliar a partir da fabricação de um supercapacitor simétrico, os filmes de  $\gamma\text{-CoOOH-Ni(OH)}_2$  como material de eletrodo para aplicação em supercapacitores.
- Desenvolver uma metodologia para avaliar os filmes de  $\text{Ni(OH)}_2$ ,  $\text{CoOOH}$  e os bicamada, usando a Capacitância Complexa e a Potência Complexa na avaliação eletroquímica dos materiais.



# *Capítulo I*

---

## *Revisão Bibliográfica*

---

# CAPÍTULO I: REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

---

Neste capítulo abordam-se as características do armazenamento de energia eletroquímica assim como os diferentes mecanismos de armazenamento de energia eletroquímica. É realizada uma revisão da aplicação da técnica de Voltametria Cíclica no estudo dos mecanismos de armazenamento de energia. Também são abordadas as questões fundamentais relacionadas à Espectroscopia de Impedância Eletroquímica, Capacitância Complexa e Potência Complexa. Por último se realiza uma revisão sobre os materiais sintetizados fazendo ênfases na sua estrutura, suas propriedades eletroquímicas e aplicações.

## **1.1. O armazenamento de energia eletroquímica: Mecanismos de armazenamento.**

Nos últimos anos, o grande interesse no desenvolvimento de tecnologias de energia renovável e sustentáveis tem crescido notavelmente a nível internacional. Dada a natureza intermitente de algumas destas fontes de energia, como por exemplo, a energia solar e eólica, é preciso dispor de um sistema de armazenamento de energia altamente eficiente, para promover o uso eficaz de todo o sistema de potência (geração, transmissão e distribuição) armazenando energia quando é produzida em excesso e liberando-a quando a demanda aumenta. Outro setor onde atualmente o armazenamento de energia encontra aplicação significativa é o do transporte, devido ao fato do uso de automóveis híbridos de gasolina/baterias recarregáveis estar se incrementando notavelmente. Uma das soluções reconhecidas é o uso de dispositivos de armazenamento de energia eletroquímica como baterias e supercapacitores, que são capazes de armazenar carga de forma rápida e eficiente e, portanto, ajudar a colher e converter energia renovável em uma forma utilizável.

Na produção das novas tecnologias para a conversão e armazenamento de energia, os nanomateriais oferecem muitas vantagens. Nestes materiais os processos envolvem interações físicas e / ou reação química na superfície ou interface, de modo que a área de superfície específica, a energia de superfície, e a química superficial desempenham um papel muito importante (ZHANG *et al.*, 2013). Os materiais nanoparticulados têm melhoras no desempenho eletroquímico devido à possibilidade de acessar tanto às propriedades do bulk como da superfície, desenvolvendo diferentes mecanismos de armazenamento de cargas,

como a pseudocapacitância. Esta é originada das rápidas e reversíveis reações na superfície, sendo de muito interesse para aplicações que precisem de elevada densidade de potência, ou reações de intercalação de íons que originam elevadas densidades de energia.

O conhecimento dos diferentes mecanismos de difusão ou/e intercalação de íons é fundamental no desenvolvimento de dispositivos e em seu desempenho. A carga pode ser armazenada desde processos faradáicos e não faradáicos. Os mecanismos não faradáicos são dominantes em capacitores de dupla camada elétrica, em que a carga é armazenada a partir da adsorção eletrostática reversível de íons em materiais de elevada área de superfície. A outra opção é o armazenamento de cargas desde processos faradáicos, que por sua vez pode ter lugar sobre uma superfície, como nos pseudocapacitores, ou no volume do material (bulk), como em baterias convencionais. Na Figura 1.1 (LUKATSKAYA; DUNN; GOGOTSI, 2016) são ilustrados os comportamentos característicos para cada um destes mecanismos de armazenamento de energia eletroquímica (AEE).

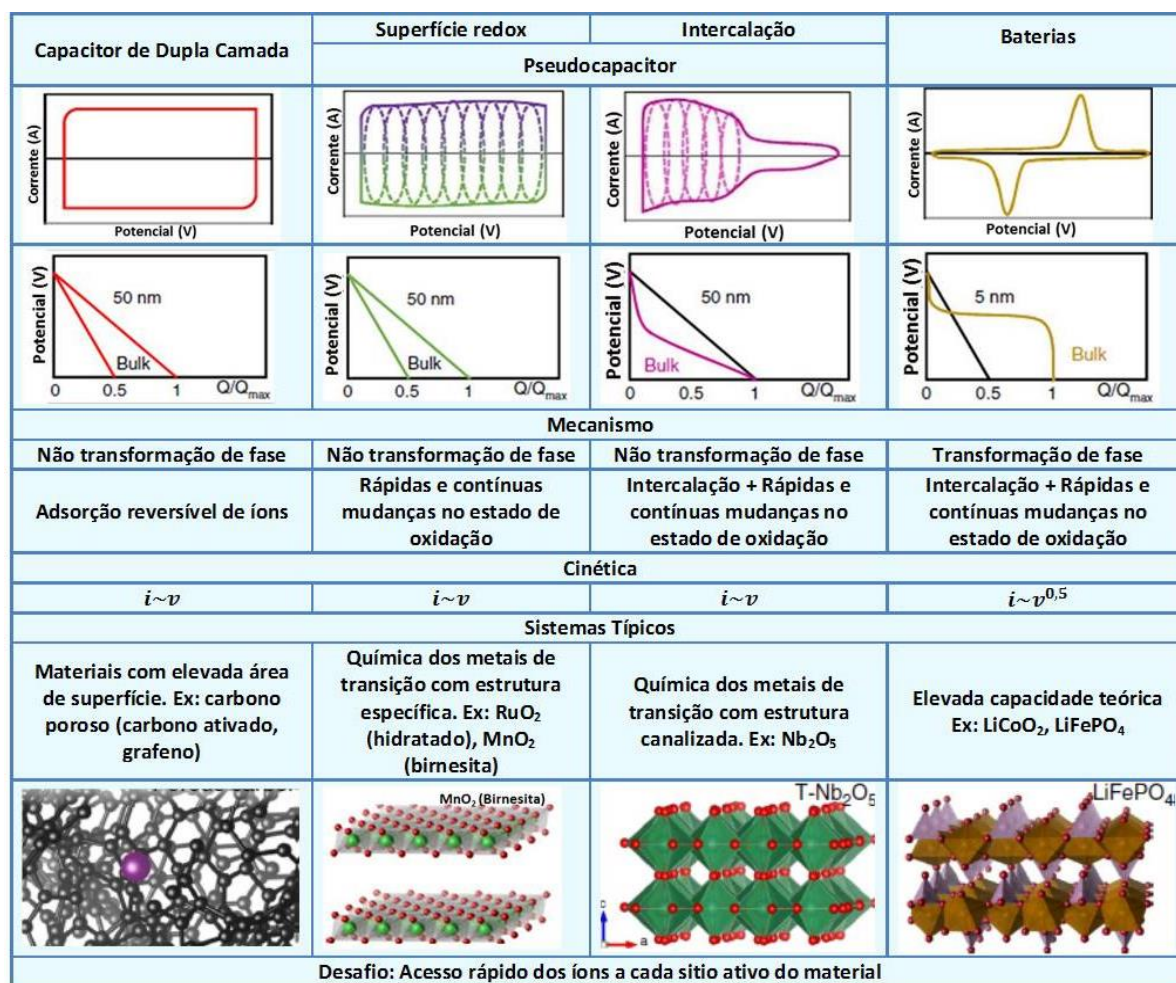
O armazenamento de carga através de mecanismos não-faradáicos é bastante simples, porém, quando um material é imerso num eletrólito diferentes reações e processos podem acontecer. Por exemplo, os cátions podem reagir com o material eletroativo, provocando mudanças nas composições ou fases. Também estes podem ser intercalados entre as camadas ou lacunas (van der Waals “gaps”) do material. Esta intercalação é acompanhada por redução de íons metálicos nas paredes para manter a neutralidade de carga. Por outro lado, os cátions podem ser adsorvidos eletroquimicamente sobre a superfície de um material por meio de processos de transferência de carga. Quimicamente este processo é muito semelhante ao anterior, onde a adsorção do cátion está associada com a redução do metal. Nesta opção é reduzida a difusão de longo alcance dos íons a través dos espaços de Van der Waals (Van der Waals “gaps”), resultando em um processo cineticamente mais simples (BREZESINSKI *et al.*, 2010; LINPO; CHEN, 2016).

Os Capacitores de Dupla Camada Elétrica (CDCE) constituem a primeira geração de supercapacitores onde o armazenamento de cargas acontece na dupla camada elétrica na interface eletrodo/eletrólito de modo semelhante aos capacitores eletrolíticos convencionais. A grande diferença está na utilização de materiais de eletrodos com elevadas áreas de superfície e porosidade, o que favorece a obtenção de valores de capacitância significativos a partir da absorção reversível de íons na superfície ou dentro dos poros para armazenar cargas. Os CDCE com carbono nanoestruturado, como os nanotubos de carbono ou grafeno, apresentam elevada área de superfície, boa condutividade elétrica, elevada resistência mecânica e baixa densidade. Por essas características eles oferecem elevada ciclabilidade e



densidade de potência. Nestes materiais acontece uma instantânea separação de cargas quando submetidos ao efeito de um campo elétrico (polarização), dado que não existem limitações de difusão. Este tipo de armazenamento de cargas é eletrostático e não envolve reações químicas (GUAN; YU; CHEN, 2016; LUKATSKAYA; DUNN; GOGOTSI, 2016).

Figura 1.1- Mecanismos de armazenamento de energia



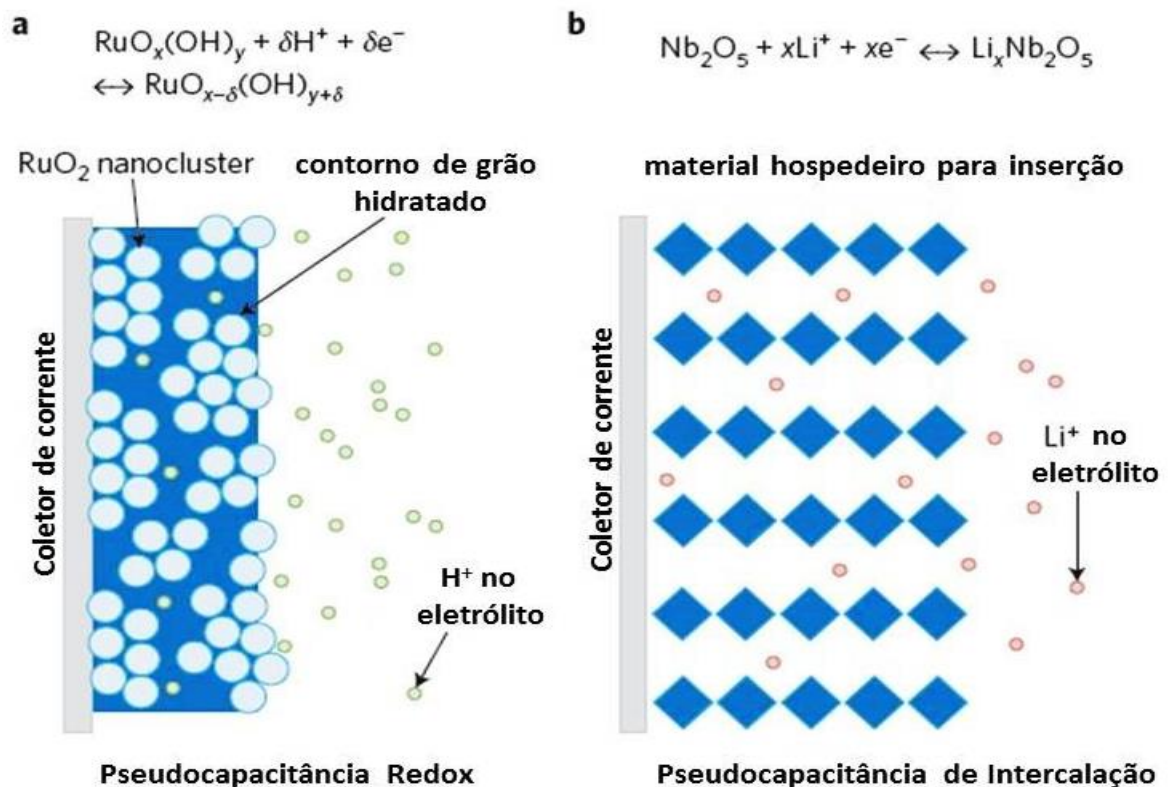
Fonte: LUKATSKAYA, M.R. et al. Multidimensional materials and device architectures for future hybrid energy storage. Nat. Commun, v. 7, p. 1–13, 2016 (Adaptada)

Por sua vez, o processo de carga nas baterias acontece mediante reações faradáicas de transformações de fase. A transformação de fase acontece como mecanismo de relaxação, que é a resposta ao stress ocasionado pela inserção de íons na estrutura do material. Adicionalmente, a mudança de fase pode levar a alterações significativas de volume, o qual impacta negativamente na integridade do eletrodo, e deste modo, a ciclabilidade do eletrodo é comprometida. A transformação de fase geralmente envolve nucleação e crescimento o qual

influencia a cinética, por outro lado, as transformações não-martensíticas são limitadas por difusão. Estas são algumas das causas pelas quais os materiais usados para baterias apresentam limitada velocidade de resposta (LUKATSKAYA; DUNN; GOGOTSI, 2016).

Há um tipo especial de materiais que apresentam comportamento considerado entre as baterias e os supercapacitores de dupla camada elétrica, que desenvolvem a propriedade da pseudocapacitância, como por exemplo, os polímeros condutores e os óxidos de metais de transição. O armazenamento de carga pseudocapacitivo oferece um número de propriedades desejáveis, quando comparado com as baterias convencionais, incluindo o carregamento dentro de poucos segundos, a estabilidade cíclica de longo prazo e a capacidade de entregar até dez vezes mais energia do que as baterias (CHANDRA, 2012). Estas características são desejáveis para uma variedade de aplicações. Diferentes mecanismos faradáicos podem resultar em processos pseudocapacitivos, os principais são a pseudocapacitância redox e a pseudocapacitância de intercalação. No caso da pseudocapacitância redox, esta ocorre quando íons são eletroquimicamente adsorvidos na superfície ou perto da superfície de um material com concomitante transferência de carga faradáica (Figura 1.2 a).

**Figura 1.2-** (a) Pseudocapacitância redox no  $\text{RuO}_2$ . (b) Pseudocapacitância de intercalação no  $\text{Nb}_2\text{O}_5$

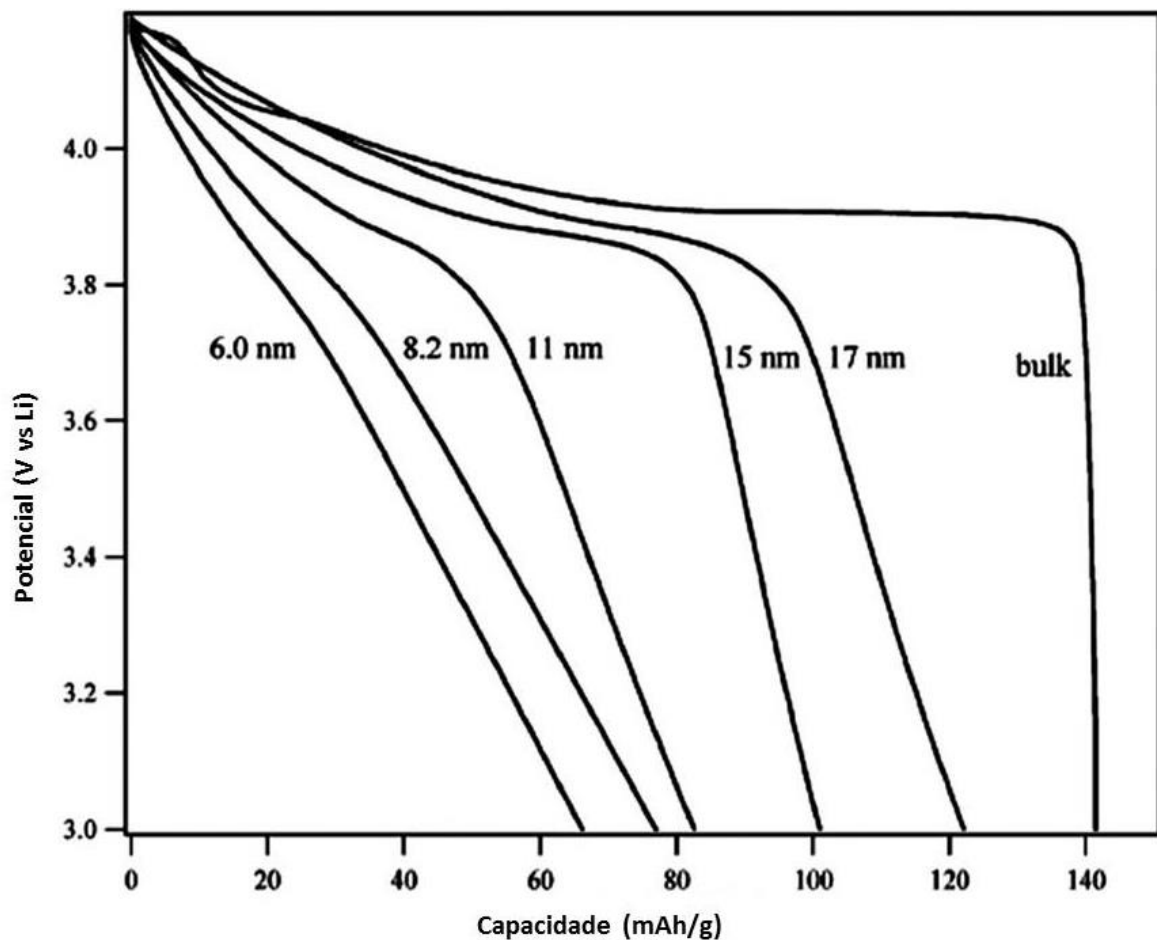


Fonte: AUGUSTYN, V. et al. Pseudocapacitive oxide materials for high-rate electrochemical energy storage. *Energy Environ. Sci.*, v. 7, n. 5, p. 1597, 2014 (Adaptado)

Já na pseudocapacitância de intercalação, os íons intercalam-se nos túneis ou camadas de um material redox ativo acompanhado de transferência de carga faradáica sem mudança de fase cristalográfica. A intercalação de íons nas lamelas em geral é muito lenta, mas tem alguns casos onde esta difusão acontece rapidamente, e os processos de intercalação podem ser considerados capacitivos, conhecidos como pseudocapacitância de intercalação (Figura 1.2 b). Estes processos de intercalação são pseudocapacitivos em natureza, devido a que os cátions são armazenados de modo faradáico sem que aconteça transição de fase (rearranjos estruturais) (CONWAY, 1991).

Para ter uma visão maior do papel da nanoestruturação dos materiais na pseudocapacitância, recentemente Dunn et al (AUGUSTYN; SIMON; DUNN, 2014) desenvolveram novos conceitos onde a pseudocapacitância é classificada em intrínseca ou extrínseca ao material. No primeiro caso, o material apresenta esta característica em um amplo intervalo de morfologias e tamanho de partículas, como por exemplo, no  $\text{RuO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (XIE; FU, 2010) e no  $\text{MnO}_2$  (GAMBOU-BOSCA; BÉLANGER, 2016). Já a pseudocapacitância extrínseca, pode ser observada naqueles materiais que no estado de bulk não desenvolvem pseudocapacitância porque apresentam transformação de fase, e por nanoestruturação do material e incremento da área de superfície, a transformação de fase é suprimida, emergindo esta propriedade. Nestes materiais a distância de difusão é menor que  $(Dt)^{1/2}$ , donde  $D$  é o coeficiente de difusão e  $t$  o tempo (SALANNE *et al.*, 2016). Este comportamento abrange uma ampla variedade de óxidos e hidróxidos de metais de transição, sulfetos e nitritos. Por exemplo, o  $\text{LiCoO}_2$  em seu comportamento normal, exibe um patamar de voltagem durante a inserção de íons Li. Quando o tamanho de partículas é reduzido abaixo de 17 nm se obtém uma curva de descarga linear (Figura 1.3). Este comportamento é atribuído ao aumento da desordem na estrutura cristalina e ao incremento do número de sítios perto da superfície que podem armazenar íons lítio (OKUBO *et al.*, 2007). Outros materiais típicos de baterias exibem pseudocapacitância significativa quando obtidos nanoestruturados como o  $\text{Ni(OH)}_2$  (JIANG *et al.*, 2011) e  $\text{Co(OH)}_2$  (ZHOU *et al.*, 2009).

Figura 1.3- Efeito do tamanho de partícula no desenvolvimento da pseudocapacitância

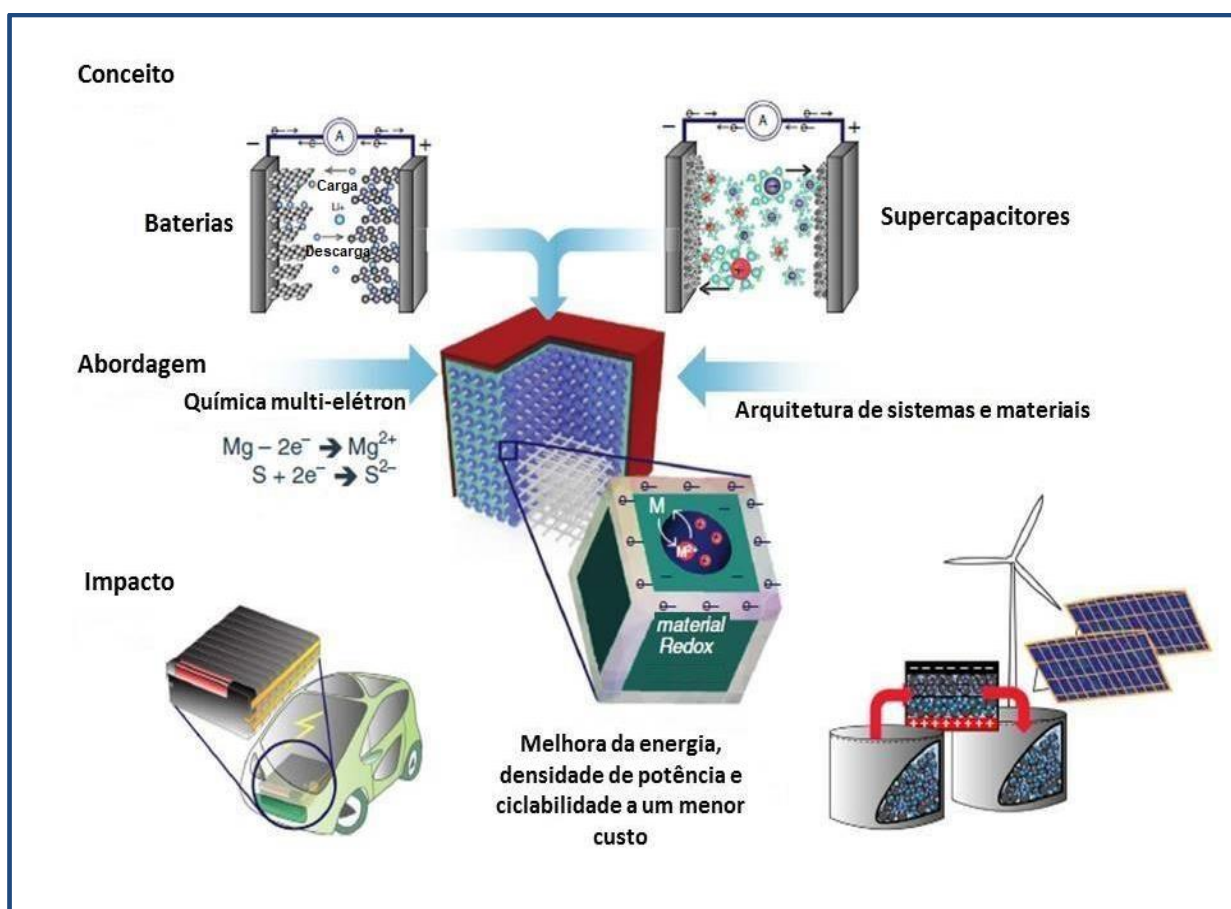


Fonte: LUKATSKAYA, M.R. et al. Multidimensional materials and device architectures for future hybrid energy storage. Nat. Commun, v. 7, p. 1–13, 2016 (Adaptada)

O futuro dos dispositivos de armazenamento de energia deve estar focado ao desenvolvimento de dispositivos híbridos (AKINWOLEMIWA; WEI; CHEN, 2017). Estes combinam as vantagens das baterias e os capacitores eletroquímicos como representado na Figura 1.4 e publicado por Lukatskaya et al (LUKATSKAYA; DUNN; GOGOTSI, 2016). Os materiais que desenvolvem pseudocapacitância extrínseca mostram a grande oportunidade de obter dispositivos que desenvolvam a elevada densidade de energia das baterias e elevada densidade de potência dos capacitores. Esta área de pesquisa encontra-se em pleno desenvolvimento, sendo promissora para o futuro dos dispositivos de armazenamento de energia.



Figura 1.4- Dispositivo de armazenamento de energia do futuro



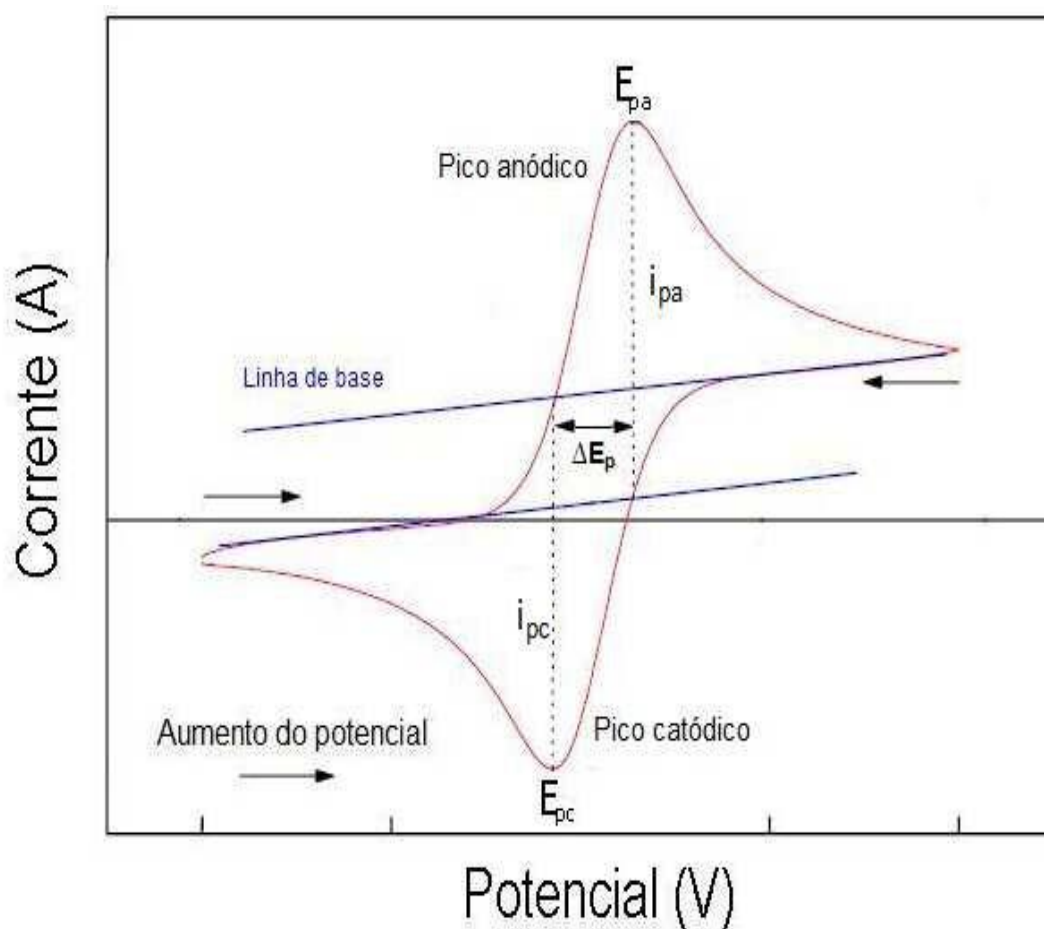
Fonte: LUKATSKAYA, M.R. et al. Multidimensional materials and device architectures for future hybrid energy storage. Nat. Commun, v. 7, p. 1–13, 2016 (Adaptada)

## 1.2. A Voltametria Cíclica no estudo dos mecanismos de armazenamento de energia.

A Voltametria Cíclica (VC) resulta uma técnica fundamental na caracterização eletroquímica de diferentes materiais e dispositivos. Usando a VC podem ser caracterizados diversos sistemas em termos de reversibilidade dos processos de carga-descarga, distinção das etapas nos processos de oxidação-redução, determinação da carga acumulada como função do potencial a partir da integração dos voltamogramas, intervalo de potencial onde o eletrodo responde aos processos de carga-descarga, comportamento dinâmico do eletrodo a partir da dependência da resposta de corrente como função de velocidade de varredura, o seu logaritmo, entre outros. Na Figura 1.5 se mostra um esquema de um voltamograma cíclico e os principais parâmetros eletroquímicos que podem ser extraídos dele, como potencial de pico

anódico ( $E_{pa}$ ), potencial de pico catódico ( $E_{pc}$ ), corrente de pico anódico ( $I_{pa}$ ), corrente de pico catódico ( $I_{pc}$ ) e a diferença entre o potencial de pico anódico e de pico catódico ( $\Delta E_p$ ) (WANG, JOSEPH, 2006).

**Figura 1.5- Principais parâmetros eletroquímicos que podem ser obtidos a partir de um voltamograma cíclico**



Fonte: WANG, Joseph. *Analytical Electrochemistry*. Second Edi ed. New York: John Wiley and Sons, 2006. v. 3 (adaptado)

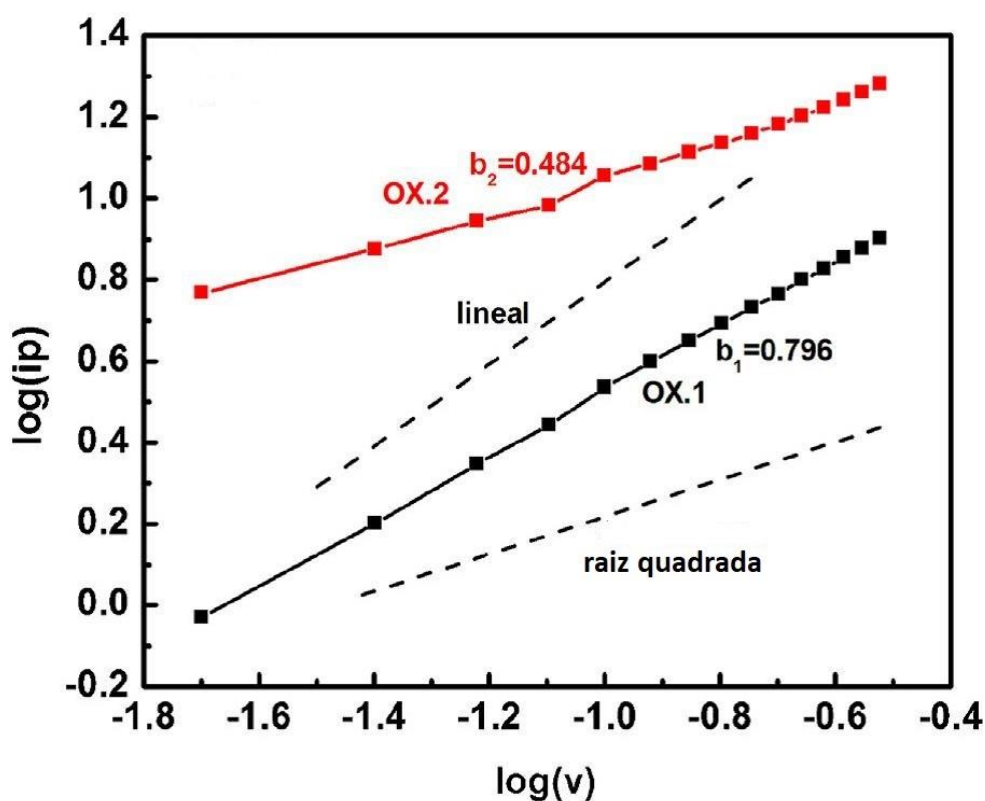
A VC tem sido particularmente importante no estudo dos mecanismos de armazenamento de energia. Diferentes procedimentos já foram reportados na literatura (ARDIZZONE; FREGONARA; TRASATTI, 1990; LINDSTRÖM *et al.*, 1997; LIU, C.; PELL; B. E. CONWAY, 1998). Para adotar estes procedimentos parte-se da consideração de que a carga total armazenada pode provir de diferentes contribuições que podem ser faradáicas e não faradáica, como foi explicado no item 1.1 (WANG, JOHN *et al.*, 2007).

A resposta de corrente em uma medição voltamétrica segue a lei de potência:

$$i = av^b \quad (1.1)$$

onde  $i$  (mA) é a corrente,  $v$  ( $mV s^{-1}$ ) a velocidade de varredura,  $a$  e  $b$  são parâmetros ajustáveis. O parâmetro  $a$  está relacionado com a área de superfície do eletrodo, o coeficiente de difusão para o transporte de cargas e a concentração de íons. O parâmetro  $b$  relaciona-se com o mecanismo de armazenamento de cargas. Valores de  $b$  iguais a 0,5 são representativos de processos controlados por difusão ( $i = av^{1/2}$ ), e valores de  $b$  iguais a 1 são indicativos de contribuição capacitiva ( $i = av$ ). O valor de  $b$  pode ser calculado a partir da inclinação das curvas em um gráfico de  $\log i$  vs  $\log v$ , como é exemplificado na Figura 1.6 (LINDSTRÖM *et al.*, 1997; WANG, JOHN *et al.*, 2007; YIN *et al.*, 2013 ).

**Figura 1.6- Dependência da corrente do pico de oxidação (ip) com a velocidade de varredura (v) na discriminação dos mecanismos de armazenamento em amostras de  $V_2O_5$**



Fonte: YIN, H. *et al.* Influence of morphologies and pseudocapacitive contributions for charge storage in  $V_2O_5$  micro / nano-structures. *Electrochim. Acta*, v. 111, p. 762–770, 2013 (Adaptada)

Um estudo mais detalhado das VC realizadas a diferentes velocidades de varredura permite distinguir quantitativamente a contribuição capacitiva da contribuição dos processos de intercalação. Considerando que a resposta de corrente num potencial específico vem da combinação destes dos mecanismos por separado, temos que (LIU, C.; PELL; B. E. CONWAY, 1998; WANG, JOHN *et al.*, 2007; YAN *et al.*, 2012; YIN *et al.*, 2013):

$$i(V) = k_1 v + k_2 v^{1/2} \quad (1.2)$$

Por rearranjo da Equação 1.2 temos:

$$i(V)/v^{1/2} = k_1 v^{1/2} + k_2 \quad (1.3)$$

Assim por determinação de  $k_1$  e  $k_2$  podemos quantificar num potencial específico que fração de corrente corresponde a cada uma destas contribuições.

A partir da VC, é possível analisar a quantidade de carga acumulada e sua dependência com a superfície. O modelo cinético desenvolvido por Trasatti *et al.* em 1990 (ARDIZZONE; FREGONARA; TRASATTI, 1990) para o estudo da dependência da carga voltamétrica com velocidade de varredura e o pH em amostras de RuO<sub>2</sub>, tem sido aplicado efetivamente nos últimos anos no estudo de mecanismos de armazenamento em outros materiais como por exemplo o V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (SATHIYA *et al.*, 2011), MnO<sub>2</sub> (NGUYEN *et al.*, 2016) e o Ni(OH)<sub>2</sub> (AGUILERA *et al.*, 2017). A dependência da carga com a velocidade de varredura está relacionada à existência de regiões da superfície do eletrodo mais acessíveis e outras menos acessíveis, as quais vão ficando excluídas conforme a velocidade de varredura aumenta. Isto traz como resultado que uma parte do material intercambia íons com maior dificuldade durante a determinação voltamétrica. Esta consideração pode expressar-se como:

$$q_{total} = q_{interna} + q_{externa} \quad (1.4)$$

A carga voltamétrica ( $q_i$ ) é uma medida do total de carga trocada entre o eletrodo e o eletrólito. Quando a velocidade de varredura ( $v$ ) é elevada ( $v \rightarrow \infty$ ), a difusão de íons no interior do material se torna mais difícil, pelo que somente as superfícies mais acessíveis participam do processo de acúmulo de carga, e a carga resultante pode ser referida como carga externa ( $q_e$ ). Contrariamente, quando  $v$  é baixa ( $v \rightarrow 0$ ), a carga armazenada é referida a



todo o material participando da reação, daí que pode considerar-se como a carga total ( $q_t$ ) armazenada. A carga interior ( $q_i$ ) pode ser determinada pela diferença de  $q_t$  e  $q_e$  ( $q_i = q_t - q_e$ ).

Assumindo difusão semi-infinita dos íons, se espera que a carga seja uma função do tempo de difusão. Por outro lado, a velocidade de varredura tem uma proporcionalidade inversa com o tempo de difusão. Sendo assim que a carga em função de velocidade de varredura  $q(v)$  está linearmente relacionada com  $\frac{1}{\sqrt{v}}$  e pode ser expresso como:

$$q(v) = q_\infty + \text{constante} \left( \frac{1}{\sqrt{v}} \right) \quad \text{onde } q_\infty \equiv q_e \quad (1.5)$$

A partir do intercepto da Equação 1.5 pode ser determinada a  $q_\infty$  que corresponde á carga gerada nas áreas mais acessíveis.

Quando a velocidade de varredura diminui, a carga se incrementa e pode ser determinada da Equação 1.6 quando  $v \rightarrow 0$ .

$$\frac{1}{q(v)} = \frac{1}{q_0} + \text{const} \sqrt{v} \quad \text{onde } q_0 \equiv q_t \quad (1.6)$$

A carga máxima acumulada pode determinar-se do intercepto da Equação 1.6.

Embora muitos sejam os fatores que podem influenciar na eficiência dos processos de carga de um material, os experimentos de VC oferecem muita informação sobre a cinética dos processos eletroquímicos. Outra técnica que tem sido muito usada nos últimos anos, e que oferece informação referente aos mecanismos de armazenamento é a Espectroscopia de Impedância Eletroquímica. Na sequência serão abordadas algumas questões teóricas referentes à mesma, devido a importância que tem na realização deste trabalho.

### **1.3. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica, Capacitância Complexa e Potência Complexa.**

A Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) é uma técnica que fornece informação das propriedades elétricas e eletroquímicas dos materiais (DE CARVALHO; DE ANDRADE; BUENO, 2006). Esta técnica se está tornado muito importante para o estudo dos processos físico-químicos que acontecem nos materiais usados para supercapacitores e outros dispositivos de armazenamento. Os estudos de impedância permitem obter informação

referente ao comportamento eletroquímico dos materiais em função de um campo elétrico de frequência variável. Por outro lado a partir das medidas realizadas é possível estabelecer o comportamento resistivo e capacitivo. Os estudos tradicionais de EIE são focados principalmente na resposta resistiva que acontece em altas frequências. Enquanto isso, uma abordagem mais recente estuda os dados de EIE em termos de Capacitância Complexa, fornecendo informações sobre a resposta capacitiva a baixas frequências. Isto proporciona uma promissora ferramenta na avaliação e caracterização do desempenho dos materiais de eletrodos. Outra abordagem, a Potência Complexa, encontra-se relacionada à densidade de potência e permite obter informação da eficiência do sistema. Na sequência, estas técnicas serão revistas por separado abordando algumas de suas principais características.

### **1.3.1. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica**

A EIE é uma técnica que tem sido usada ao longo dos anos para estudar e entender os processos eletroquímicos. Ela fornece uma visão completa e detalhada das características elétricas da interface eletrodo/solução. Estas informações são de grande interesse na eletroquímica aplicada e básica já que permite estudar o comportamento geral de um sistema quando um número grande de processos intercorrelacionados ocorre a diferentes velocidades. Atualmente, a EIE é utilizada em uma ampla gama de estudos, abrangendo desde o transporte eletrônico em dispositivos semicondutores até o estudo de processos cinéticos eletroquímicos das mais diferentes naturezas, por exemplo, processos que ocorrem em baterias de íons lítio (WESTERHOFF *et al.*, 2016), células solares (SEO; SARKER; KIM, 2017), e processos electrocatalíticos (NECHACHE; CASSIR; RINGUEDÉ, 2016).

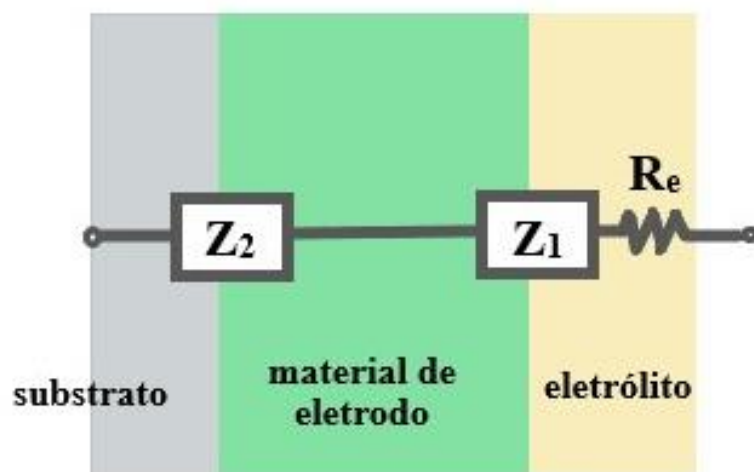
A EIE é uma técnica de estado estacionário, quer dizer, para sistemas que não dependem do tempo. A resposta da aplicação de um pequeno sinal de corrente ou potencial alternado, feito em uma ampla faixa de frequências, possibilita diferenciar processos com tempos característicos distintos. Na maioria das técnicas tradicionais eletroquímicas, estes processos, seriam vistos como contribuições simultâneas à resposta total (DE CARVALHO; DE ANDRADE; BUENO, 2006).

Entre as características de uma reação eletroquímica, pode encontrar-se que as mesmas são de natureza heterogênea o que implica cinética heterogênea e conseqüentemente depende das dimensões e área do eletrodo, da interface do eletrodo e propriedades desta. A passagem de corrente através da célula eletroquímica representa uma transição entre a condutividade no eletrodo, isto é a condutividade eletrônica, e a condutividade no eletrólito,

quer dizer, condutividade iônica. Isto implica que a corrente não é somente controlada pela resistência da solução, e sim, em grande parte, pela impedância da interface eletrodo-eletrólito. A impedância por sua vez depende de fatores como a velocidade de transferência de elétrons, da capacitância interfacial e das limitações de transporte de massa (DE CARVALHO; DE ANDRADE; BUENO, 2006; SEGALINI *et al.*, 2010).

A resposta da célula eletroquímica pode, convencionalmente, ser descrita por um circuito equivalente ou por equações cinéticas, que levam às funções de impedância. A Figura 1.7 mostra um modelo simples da célula eletroquímica e os componentes para sua representação em um modelo de circuito equivalente.

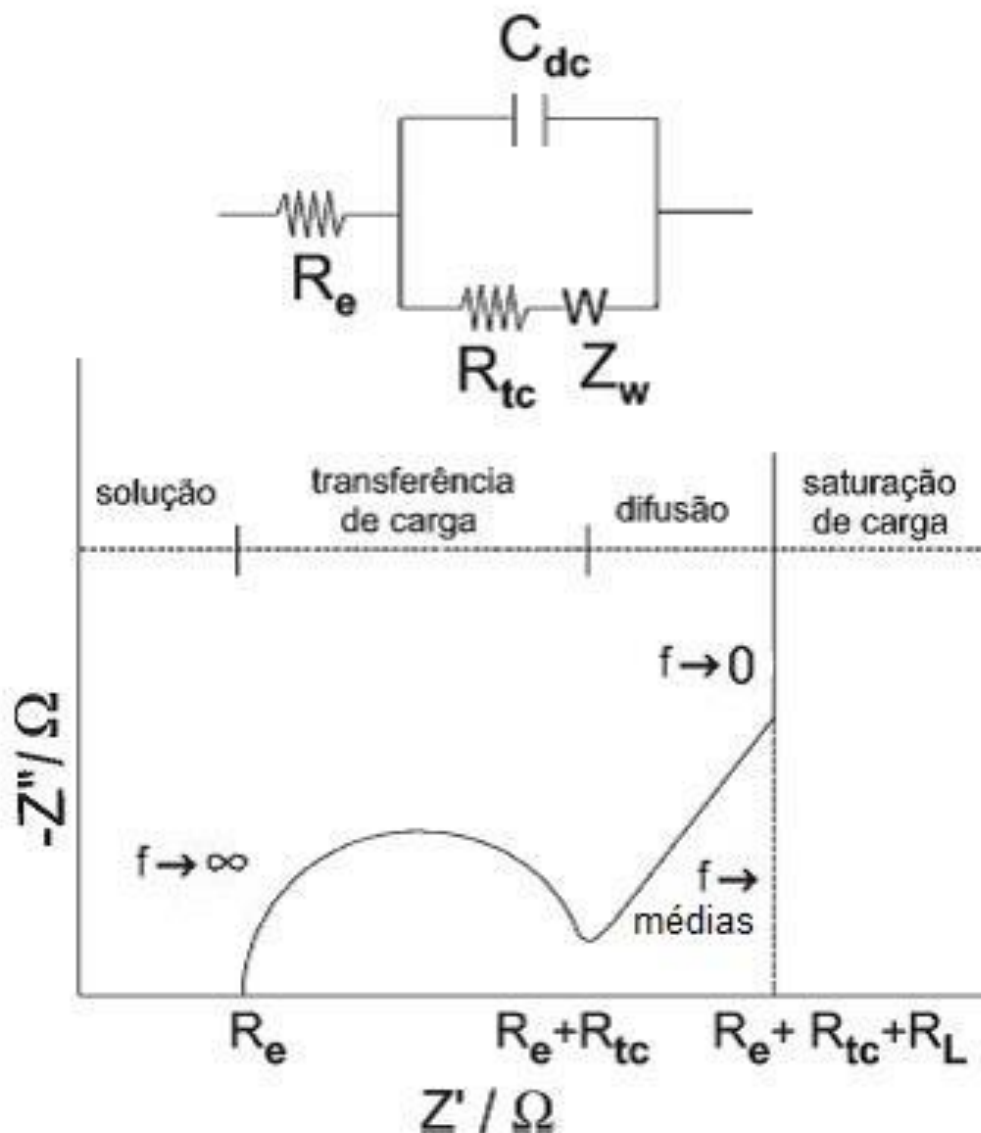
**Figura 1.7- Célula eletroquímica representada a partir de um modelo em série simples**



Fonte: Do autor

Neste modelo  $R_e$  representa a resistência do eletrólito,  $Z_1$  é uma impedância que contém vários sub-elementos considerando os efeitos na interface eletrólito/filme.  $Z_2$  descreve o transporte de elétrons através do contato filme/coletor de corrente e os efeitos da dupla camada. A resposta deste sistema será controlada pela etapa mais lenta, que controla a dinâmica do sistema, de acordo com isto, podem ser estudadas reações de eletrodos por meio de circuitos equivalentes que representam os diferentes processos. Por sua parte, na Figura 1.8 é mostrado como exemplo, o circuito de Randles e sua resposta idealizada, no plano da impedância complexa.

Figura 1.8- Circuito de Randles e resposta idealizada no plano de impedância complexa



Fonte: DE CARVALHO, L. A. et al. Espectroscopia de impedância eletroquímica aplicada ao estudo das reações heterogêneas em ânodos dimensionalmente estáveis. *Quim. Nova*, v. 29, n. 4, p. 796–804, 2006 (Adaptada)

Nesta representação, além dos elementos mencionados anteriormente, é adicionada a impedância de Warburg, já que o modelo prevê que a corrente faradáica resultante das transferências eletrônicas na interface está sempre associada ao componente capacitivo. O processo eletroquímico global é representado pelos componentes do circuito e a resposta nas diferentes regiões de frequência. No plano complexo ( $jZ'' - Z'$ ) a região de altas frequências dá informação referente à resistência da solução eletrolítica ( $R_e$ ), a região de frequências médias está relacionada à resistência de transferência de cargas ( $R_{tc}$ ) e em baixas frequências a impedância é caracterizada por processos de transporte de massa por difusão. O semicírculo corresponde ao efeito de relaxação e a constante de tempo correspondente pode ser calculada

do produto  $R_{tc}C_{cd}$ . Do diâmetro do semicírculo pode ser extraída a  $R_{tc}$  e o ponto máximo deste corresponde á frequência de relaxação ( $f_c$ ). Na região de frequências médias, o ângulo de fase tem valor de  $\pi/4$  correspondendo à difusão semi-infinita e representada pela impedância de Warburg. Uma segunda região linear pode ser observado onde o ângulo de fase é  $\pi/2$  sendo característico de processos capacitivos puros. Quando a reação do eletrodo é controlada por difusão, aparece uma capacitância, resultado da acumulação de cargas eletrônicas na interface do eletrodo. Em eletrodos porosos, a interpretação física desta capacitância não pode ser descrita como uma capacitância pura e é analisada como um elemento de fase constante (SEGALINI *et al.*, 2010; TABERNA; SIMON; FAUVARQUE, 2003).

### 1.3.2. Capacitância Complexa

Os dados de EIE podem ser transformados e interpretados em termos de Capacitância Complexa. Esta representação é particularmente valiosa quando se estudam materiais de eletrodos para aplicações em dispositivos de armazenamento de energia ou na caracterização dos dispositivos. A Capacitância Complexa pode também ser usada para a interpretação dos fenômenos da interface eletrodo/ eletrólito em termos de capacitância e não de resistência. Isto permite avaliar o desvio do comportamento ideal de um capacitor e calcular a constante de tempo de relaxação. A partir da dependência da capacitância complexa com a frequência, é possível estudar diferentes mecanismos de armazenamento de energia.

Os dados de impedância podem ser convertidos para capacitância complexa a partir das seguintes equações ( TABERNA; SIMON; FAUVARQUE, 2003; OZ *et al.*, 2016; ):

$$C(\omega) = \frac{1}{i\omega Z(\omega)} \quad (1.7)$$

$$C(\omega) = C'(\omega) - jC''(\omega) \quad (1.8)$$

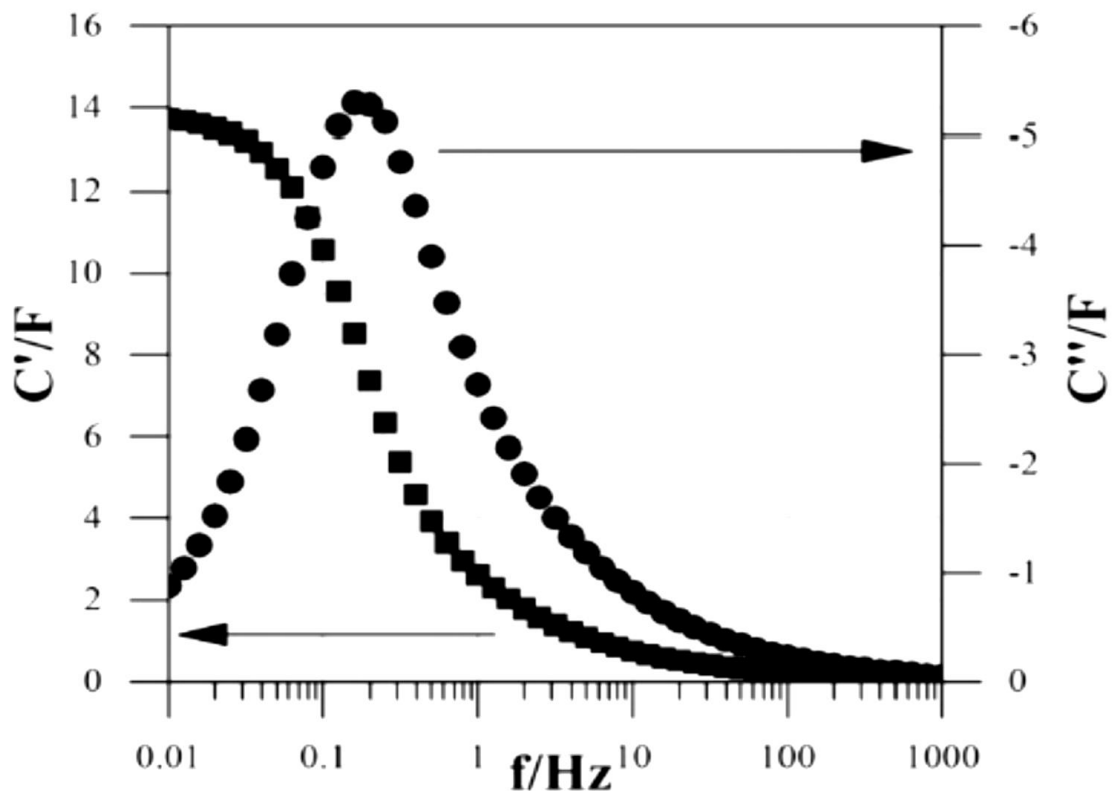
$$C'(\omega) = \frac{-Z''(\omega)}{\omega/|Z(\omega)|^2} \quad (1.9)$$

$$C''(\omega) = \frac{Z'(\omega)}{\omega/|Z(\omega)|^2} \quad (1.10)$$

onde  $Z(\omega)$  é a impedância,  $C'(\omega)$  e  $C''(\omega)$  são a parte real e imaginária da capacitância complexa  $C(\omega)$ ,  $|Z(\omega)|$  é o modulo da impedância e  $\omega$  a frequência angular.

A representação gráfica de Capacitância Complexa pode ser observada na Figura 1.9. Nas altas frequências tanto a capacitância real como a capacitância imaginária têm valores insignificantes, sendo predominantes os processos resistivos. Para as baixas frequências os processos capacitivos são dominantes e  $C'(\omega)$  dá informação da capacitância do sistema.

**Figura 1.9- Representação típica da Capacitância Complexa versus frequência**



Fonte: OZ, A. et al. Analysis of impedance spectroscopy of aqueous supercapacitors by evolutionary programming: Finding DFRT from complex capacitance. Solid State Ionics, v. 288, p. 311–314, 2016 (Adaptada)

A  $C''(\omega)$  representa a perda de energia por dissipação ôhmica. A frequência à qual é observado o pico na curva de  $C''$  vs  $f$  corresponde ao ponto onde a célula troca de comportamento resistivo para comportamento capacitivo. Desta frequência pode ser calculada a constante de tempo de relaxação  $\tau_o$ , a qual é deduzida da seguinte equação  $\tau_o = 1/2\pi f$ . Esta constante de tempo,  $\tau_o$ , é considerada uma figura de mérito no estudo dos pseudocapacitores, e está relacionada com a taxa de carga- descarga do material. Valores pequenos de  $\tau_o$  indicam melhor capacidade e desempenho do material (OZ *et al.*, 2016; YANG, CHUNZHEN *et al.*, 2013).

### 1.3.3. Potência Complexa

A potência de um circuito elétrico é a razão do fluxo de energia passando por um dado ponto do circuito num intervalo de tempo. Num circuito de corrente alternada (*ac*), a corrente e a voltagem variam sinusoidalmente para qualquer elemento. Para um elemento de armazenamento de energia, como um capacitor, pode resultar em fluxo de energia com reversões periódicas da direção do fluxo de energia. A média da parte do fluxo de potência sobre um ciclo completo do sinal sinusoidal de *ac* que resulta em transferência de energia em uma direção é conhecida como potência real ou potência ativa. A parte da potência devido à energia armazenada é a potência imaginária ou reativa. A potência complexa pode ser calculada a partir das seguintes equações (TABERNA; SIMON; FAUVARQUE, 2003; YANG, CHUNZHEN *et al.*, 2013):

$$S(\omega) = P(\omega) + jQ(\omega) \quad (1.11)$$

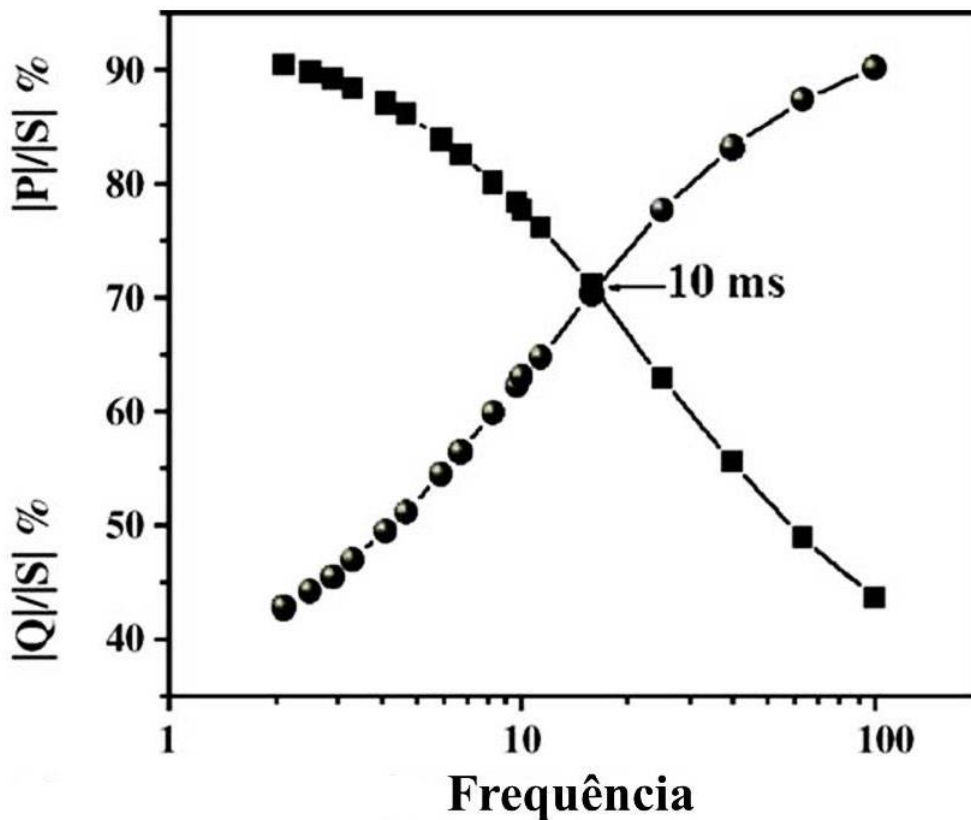
$$P(\omega) = \omega C''(\omega) |\Delta V_{rms}|^2 \quad (1.12)$$

$$Q(\omega) = -\omega C'(\omega) |\Delta V_{rms}|^2 \quad (1.13)$$

onde  $\Delta V_{rms} = \frac{\Delta V_{max}}{\sqrt{2}}$  ( $V_{max}$  é máxima amplitude de voltagem AC),  $S(\omega)$  é a potência complexa,  $P(\omega)$  é a potência ativa e  $Q(\omega)$  a potência reativa.

Um capacitor ideal tem somente  $Q(\omega)$ , enquanto um resistor ideal é representado por  $P(\omega)$ . Um supercapacitor oscila entre os dois estados, comportando-se como resistor a altas frequências e como um capacitor a baixas frequências. Num gráfico de potência ativa e potência reativa normalizadas, em função da frequência (Figura 1.10), estas variáveis têm comportamentos oposto. A interseção ocorre quando  $Q/S=P/S$  e corresponde ao ponto onde os eletrodos liberam energia e potência mais eficientemente, quer dizer, o ponto máximo de operação. Deste ponto também pode ser calculado a constante de tempo  $\tau_0$  de forma mais explícita que pelo método de capacitância complexa, e tem o mesmo significado físico, indicando quando o sistema deixa de ser resistivo para converter-se em capacitivo. Ele está relacionado à capacidade de carga-descarga do material, ciclabilidade, etc (TABERNA; SIMON; FAUVARQUE, 2003; YANG, CHUNZHEN *et al.*, 2013; (NAVALPOTRO *et al.*, 2018).

Figura 1.10-  $Q/S$  e  $P/S$  em função da frequência. Do intercepto ( $Q/S=P/S$ ) pode ser calculado  $\tau_0$



Fonte: GANESH, V. et al. New symmetric and asymmetric supercapacitors based on high surface area porous nickel and activated carbon. *J. Power Sources*, v. 158, n. 2, p. 1523–1532, 2006 (adaptada)

## 1.4. Características do Hidróxido de Níquel e o Oxihidróxido de Cobalto

### 1.4.1. Hidróxido de níquel

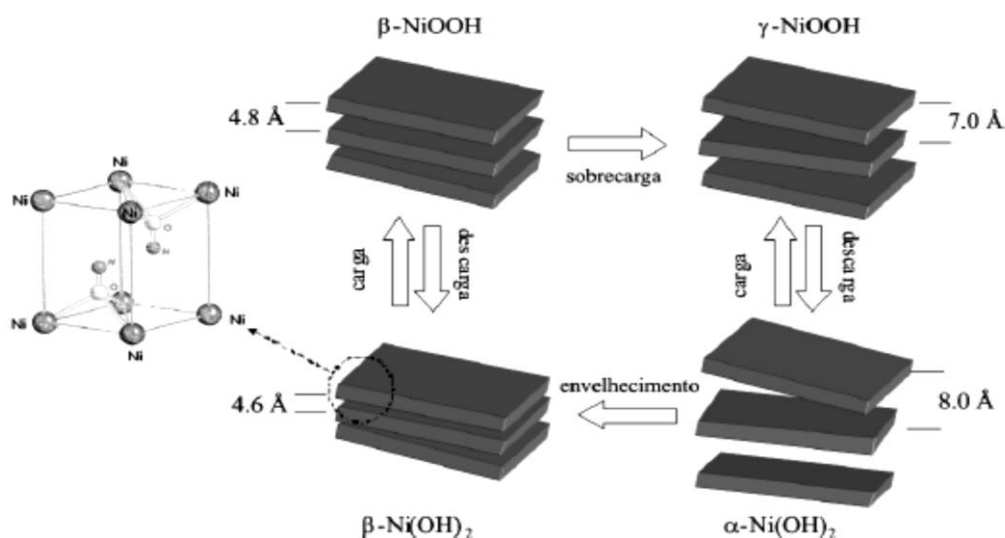
O hidróxido de níquel ( $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ) é um material que tem muitas aplicações nas áreas da física, química e engenharias. Desde a primeira metade do século XX, vem sendo usado como um material de eletrodo para tecnologias de armazenamento de energia como supercapacitores (WANG, DAWEI *et al.*, 2018; XI *et al.*, 2018; ZHANG, JUN *et al.*, 2017) e baterias (HUANG; GUO; CHENG, 2018; LI, JING *et al.*, 2014; WU *et al.*, 2016).

Pode ser encontrado sob a forma de dois polimorfos principais:  $\alpha$ - $\text{Ni}(\text{OH})_2$  e  $\beta$ - $\text{Ni}(\text{OH})_2$ , isoestruturais com a brucita ( $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ). A diferença estrutural entre elas é o empacotamento ordenado ao longo do eixo cristalográfico  $c$  para a estrutura  $\beta$  e desordenado para a estrutura  $\alpha$ , sendo que neste último, moléculas de água e ânions ocupam os espaços



entre as camadas. Na Figura 1.11 podem ser observadas as diferentes estruturas e suas transformações do hidróxido de níquel (VIDOTTI; TORRESI R.; TORRESI S.C., 2010).

**Figura 1.11- Representação das transformações de fase do hidróxido de níquel**



**Fonte:** VIDOTTI, M. et al. Eletrodos modificados por hidróxido de níquel: um estudo de revisão sobre suas propriedades estruturais e eletroquímicas visando suas aplicações em eletrocatalise, electrocromismo e baterias secundárias. *Quím. Nova*, v. 33, n. 10, p. 2176–2186, 2010 (adaptada)

A fase  $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub> cristaliza no sistema hexagonal compacto, onde os íons Ni<sup>2+</sup> ocupam os interstícios octaédricos e os OH<sup>-</sup> formam o arranjo hexagonal, levando a uma estrutura lamelar com ordenamento das folhas de Ni(OH)<sub>2</sub> ao longo do eixo cristalográfico *c* com distância interlamelar de aproximadamente 4,6 Å. A fase  $\beta$ -NiOOH corresponde à forma oxidada do  $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub> com poucas variações na estrutura, sendo a distância interlamelar de 4,84 Å.

Na fase  $\alpha$ -Ni(OH)<sub>2</sub> o arranjo hexagonal é formado da mesma forma que no  $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub> no qual os íons hidroxilas formam o arranjo hexagonal e os íons níquel ocupam os interstícios octaédricos. A principal diferença nesta fase é que apresenta moléculas de água e outras espécies situadas entre as lamelas, as quais são responsáveis por uma maior separação interlamelar. A separação varia entre 7 e 8 Å dependendo das espécies intercaladas e a força da ligação.

Outra fase cristalina, o  $\gamma$ -NiOOH é formado a partir da oxidação da fase  $\alpha$ -Ni(OH)<sub>2</sub> e por sobre carga a partir da fase  $\beta$ -NiOOH. Esta é a única que não apresenta arranjo estrutural do tipo brucita, e sim um arranjo muito parecido ao do CdCl<sub>2</sub> com maior alongamento no eixo *c*. A principal técnica experimental usada para a identificação das distintas variedades

estruturais do Ni(OH)<sub>2</sub> é a Difração de Raios X (DRX). Desta podem ser obtidas informações referentes ao ordenamento dos planos cristalinos, tamanho do cristal e distância interlamelar. No  $\alpha$ -Ni(OH)<sub>2</sub>, o padrão encontrado entre os valores de 30° e 45° de 2 $\theta$  corresponde à desordem turbostrática desta fase, devido a que as lamelas são paralelas, equidistantes e não orientadas uma em relação à outra, produzindo este padrão característico. Na Tabela 1.1 se encontram resumidos os parâmetros da rede das estruturas do hidróxido de níquel (HALL *et al.*, 2015).

O  $\alpha$ -Ni(OH)<sub>2</sub> é intrinsecamente hidratado. Análises desta estrutura realizada por Termogravimetria (TG) mostram que a água interlamelar só é removida da estrutura a  $T \approx 240 - 300$  °C. A remoção desta água pode acontecer com a subsequente decomposição do hidróxido com formação do óxido. As moléculas de água não ocupam sítios fixos, e apresentam certa liberdade para girar e trasladar-se dentro do plano *ab*, elas atuam como “cola” entre as lamelas de Ni(OH)<sub>2</sub>. Esta particularidade de desordem na estrutura é conhecida como desordem turbostrática (HALL *et al.*, 2015).

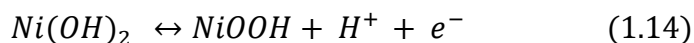
**Tabela 1.1- Parâmetros da rede das fases do hidróxido de níquel**

Parâmetros de rede	Tipo de estrutura			
	$\alpha$ -Ni(OH) <sub>2</sub>	$\gamma$ -NiOOH	$\beta$ -Ni(OH) <sub>2</sub>	$\beta$ -NiOOH
<b>a</b>	3,08 Å	2,82 Å	3,12 Å	2,81 Å
<b>c</b>	8,05 Å	20,65 Å	4,65 Å	4,84 Å

**Fonte:** HALL, D.S. et al. Nickel hydroxides and related materials : a review of their structures, synthesis and properties. Proc. R. Soc. A, v. 471, p. 20140792, 2015.

O  $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub> por sua parte, é o mais usado para aplicações em dispositivos de armazenamento de energia devido a que termodinamicamente é mais estável que o  $\alpha$ -Ni(OH)<sub>2</sub>. Entre suas características, encontra-se que as distâncias interlamelares são menores que na fase  $\alpha$ . A água presente na estrutura encontra-se unida a os íons Ni<sup>2+</sup> de forma fraca e não forma ligações de hidrogênio com os íons hidroxila. Em análises de TG, a eliminação da água adsorvida na superfície acontece a  $T \approx 80 - 90$  °C e a água incorporada pode ser liberada totalmente a  $T \approx 160$  °C. A substituição catiônica na estrutura provoca poucas variações na célula unitária, por exemplo, a substituição com íons Co<sup>2+</sup> acontece com um pequeno decréscimo do espaço interplanar *c* (HALL *et al.*, 2015).

O comportamento eletroquímico do  $\text{Ni(OH)}_2$  varia dependendo da fase. Durante os processos de carga-descarga, a principal reação que acontece é a seguinte (VIDOTTI; TORRESI R.; TORRESI S.C., 2010):



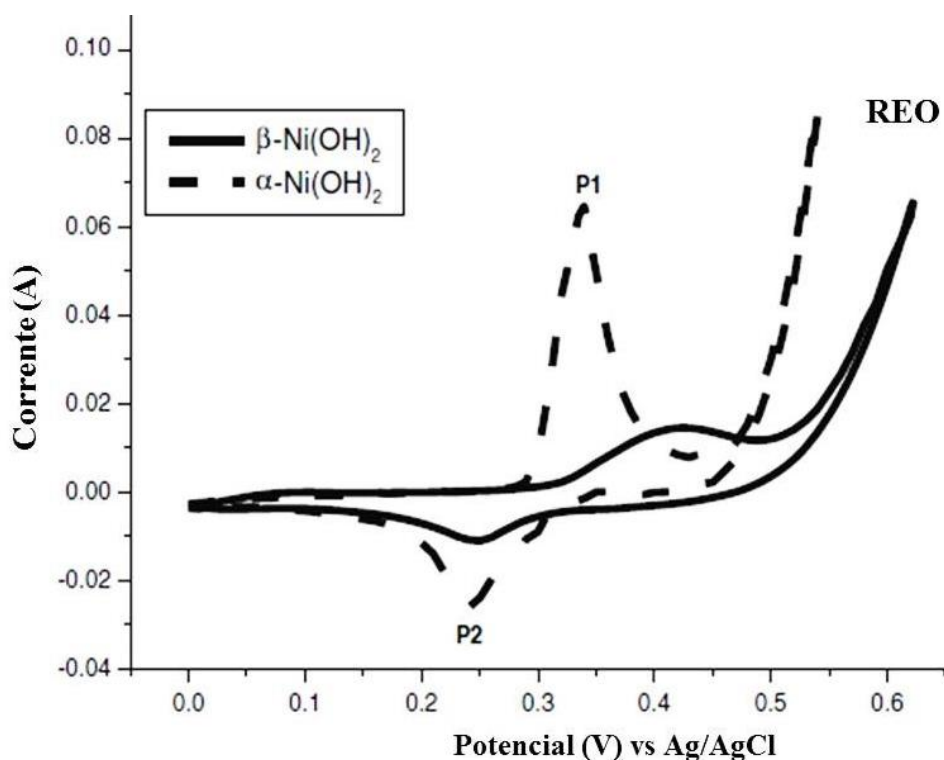
O  $\alpha$ - $\text{Ni(OH)}_2$ , é eletroquimicamente mais ativo que a fase  $\beta$ , devido ao maior desordem e distância entre as lamelas, proporcionando que tenha maior exposição dos sítios ativos assim como uma melhor difusão iônica, apresentando maior capacidade de carga. Quando uma amostra com fase  $\alpha$ - $\text{Ni(OH)}_2$  é carregada, a mesma se transforma na fase  $\gamma$ - $\text{NiOOH}$  (estado oxidado), e por descarga desta, da lugar à fase inicial  $\alpha$ - $\text{Ni(OH)}_2$ . Depois de repetidos ciclos de carga - descarga, o  $\alpha$ - $\text{Ni(OH)}_2$  perde parte de sua capacidade de carga e forma a fase  $\beta$ - $\text{Ni(OH)}_2$ . Por outro lado, a fase  $\beta$ - $\text{Ni(OH)}_2$  pode formar a fase  $\gamma$ - $\text{NiOOH}$  se é submetido a sobrecarga, porém esse processo é irreversível, devido à variação brusca entre as distâncias interlamelares. Devido à elevada atividade eletroquímica do  $\alpha$ - $\text{Ni(OH)}_2$ , varias substituições tem sido realizadas com o intuito de aumentar sua estabilidade. O  $\alpha$ - $\text{Ni(OH)}_2$  tem sido obtido com substituição catiônica de íons  $\text{Ni}^{2+}$  na estrutura cristalina. Alguns dos íons usados para tais fins são o  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{3+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ , entre outros. A substituição aniônica também tem sido amplamente usada. Entre os ânions podemos encontrar o nitrato, sulfato, clorito, acetato e outros. Os ânions incorporados podem ocupar qualquer sítio dos íons  $\text{OH}^-$  na estrutura e também podem posicionar-se entre as lamelas.

Na Figura 1.12 se apresenta um voltamograma mostrando o comportamento das fases  $\alpha$ - $\text{Ni(OH)}_2$  e  $\beta$ - $\text{Ni(OH)}_2$  (AGHAZADEH; GHAEMI; SABOUR, 2014). Como é observado e foi dito anteriormente, a fase  $\alpha$  apresenta maior eletroatividade com maior acumulo de carga que a fase  $\beta$ . Também existe uma diferença entre a posição dos picos de oxidação e redução, sendo que para a fase  $\alpha$  o processo de carga-descarga acontece a potenciais menos positivos.

A diferença entre o potencial do pico anódico e o potencial da reação de evolução de oxigênio é um parâmetro importante no desempenho dos dispositivos de armazenamento de energia, sendo que uma maior diferença entre eles é desejável, já que a utilização do material ativo é maior (AGHAZADEH; GHAEMI; SABOUR, 2014). A reação de evolução de oxigênio é considerada uma reação parasita durante o processo de carga do hidróxido de níquel. Pelo geral, a fase  $\alpha$  apresenta maior diferença entre os potenciais das duas reações, como pode ser observado da Figura 1.12.

Com tudo é importante lembrar, que a formação da fase  $\beta$  a partir da fase  $\alpha$  é termodinamicamente favorecida, motivo pelo qual esta transformação é difícil de ser evitada. A formação da fase  $\gamma$  a partir da fase  $\beta$  é acompanhada de stress mecânico, conhecido como efeito  $\gamma$ , processos que atentam contra a durabilidade e capacidade de carga do material. Alguns dos métodos usados para tentar a estabilização da estrutura e minimização destes efeitos são o uso de aditivos ou a obtenção de materiais compósitos.

**Figura 1.12-** Voltamograma das fases  $\alpha$ -Ni(OH)<sub>2</sub> e  $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub>



Fonte: AGHAZADEH, M. et al. Electrochemical preparation of  $\alpha$ -Ni(OH)<sub>2</sub> ultrafine nanoparticles for high-performance supercapacitors. *J. Solid State Electrochem*, v. 18, p. 1569–1584, 2014 (adaptada)

Quanto à aplicação do hidróxido de níquel em dispositivos de armazenamento de energia, recentemente tem sido publicados vários trabalhos onde este material é testado para aplicação em supercapacitores. Entre eles pode-se citar o trabalho publicado por H. Huang et al (HUANG; GUO; CHENG, 2018) onde os autores conseguem sintetizar o  $\alpha$ -Ni(OH)<sub>2</sub> estável a partir da estabilização da estrutura por inserção de moléculas orgânicas entre as lamelas do material. Para isso foi usado o etileno glicol como estabilizador neutro. O  $\alpha$ -Ni(OH)<sub>2</sub> assim estabilizado mostrou uma elevada capacidade específica de 334 mA h g<sup>-1</sup>. A estabilidade da estrutura cristalina foi testada por imersão do  $\alpha$ -Ni(OH)<sub>2</sub> em uma solução

fortemente alcalina por 20 dias ao termino dos quais foram repetidos os DRX não observando-se variação na estrutura cristalina. Os estudos de Infravermelho permitiram determinar a presença de etilenoglicol na estrutura. Outro estudo recente envolvendo a sínteses e caracterização do Ni(OH)<sub>2</sub> foi o realizado por Ch. Xi et al (XI *et al.*, 2018). Eles sintetizaram hidróxido carbonato de níquel ancorado na superfície de nano folhas de grafeno usando o método hidrotermal e obtiveram uma capacitância específica de 1662 F g<sup>-1</sup> e estabilidade de 80,7 % depois de 2000 ciclos de VC. Acredita-se que as nano folhas de grafeno atuam como um excelente substrato condutor onde as partículas de Ni<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>) se distribuem uniformemente podendo ser substancialmente utilizadas durante o processo eletroquímico, o que induz melhor desempenho de armazenamento de carga quando usado como eletrodos em capacitores. Por outro lado, J. Zhang et al (ZHANG, JUN *et al.*, 2017) usam a síntese hidrotermal para obter Ni(OH)<sub>2</sub> sobre nanotubos de polipirrol os quais desenvolvem uma capacitância de 864 F g<sup>-1</sup> a 1,0 A g<sup>-1</sup> e estabilidade de 91,1% depois de 2000 ciclos de carga-descarga. O elevado desempenho deve-se ao efeito sinérgico dos componentes e o método se mostra viável para sintetizar óxidos de metais de transição sobre polímeros condutores e desta forma ampliar as possibilidades eletroquímicas por combinação de diferentes mecanismos de armazenamento. Por meio do método solvo termal, D. Wang et al (WANG, DAWEI *et al.*, 2018) conseguiram sintetizar Ni(OH)<sub>2</sub> com diferentes morfologias apenas variando o solvente usado na sínteses. Consequentemente o desempenho do material sintetizado foi diferente para cada morfologia obtida, sendo que as nano flores de Ni(OH)<sub>2</sub> sintetizadas a partir de uma solução de etanol, mostraram maior desempenho e foram testadas em um supercapacitor assimétrico que exibiu 32,9 Wh kg<sup>-1</sup> de densidade de energia, 0,8 kW kg<sup>-1</sup> de densidade de potência e 98 % de retenção da capacitância depois de 3000 ciclos de carga-descarga. A eficiência coulômbica foi de aproximadamente 100 %.

O método de eletrodeposição tem sido muito usado na obtenção de materiais, entre eles, o hidróxido de níquel. Ele apresenta muitas vantagens, como por exemplo, a obtenção do material eletroativo diretamente sobre o substrato eliminando a necessidade de ligantes e etapas extras no processo de síntese. A estrutura, morfologia e consequentemente a resposta do material sintetizado estão diretamente relacionadas às condições de síntese. Entre os fatores mais influentes se encontra a temperatura. Alguns trabalhos foram realizados para estudar a influência da temperatura na eletrodeposição de diferentes materiais (QIAO *et al.*, 2013; WANG, YIN-MEI *et al.*, 2012; YANG, GUANGWU; WU; WANG, 2012; ZHOU *et al.*, 2008). No entanto, há poucos relatos que estudam o efeito da temperatura na eletrodeposição de hidróxido de níquel e, geralmente, esses estudos são realizados usando

temperaturas superiores a 20 °C. Wang et al (WANG, YIN-MEI *et al*, 2012), investigaram o efeito da temperatura de deposição no desempenho eletroquímico do Ni(OH)<sub>2</sub>. Para isso realizaram a deposição a 20, 30, 40, 50 e 65 °C sobre espuma de Ni como substrato. Mediante as análises de DRX, foi observado que as amostras depositadas nas temperaturas menores, foram composta somente de α-Ni(OH)<sub>2</sub>. Entretanto, as amostras depositadas a 65 °C, apresentaram uma mistura de α-Ni(OH)<sub>2</sub> com β-Ni(OH)<sub>2</sub>. Os valores de capacitância foram maiores para as amostras depositadas nas temperaturas de 50 °C e 65 °C o que pode ser resultado de estrutura bifásica do Ni(OH)<sub>2</sub>. Yang et al (YANG, GUANGWU; WU; WANG, 2012), realizaram um breve estudo dos efeitos da temperatura de deposição (10, 20, 30 e 40 °C) em filmes de hidróxido de níquel onde os resultados mais favoráveis foram para 20 °C possivelmente devido à estrutura porosa que é obtida nesta temperatura.

Até onde conhecemos, não existem estudos realizados sobre a influência de temperaturas abaixo da temperatura ambiente, sobre as propriedades eletroquímicas de filmes de hidróxidos de níquel obtidos pelo método de eletrodeposição.

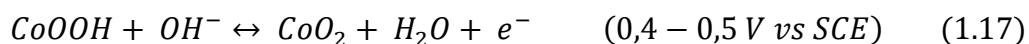
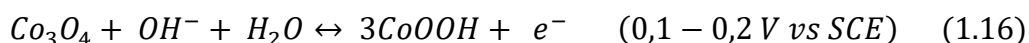
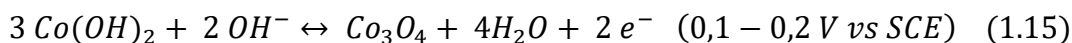
#### **1.4.2. Oxihidróxido de Cobalto**

As formas oxidadas do cobalto (hidróxido e oxihidróxido) têm sido foco de estudo durante os últimos anos, devido a seu uso como material de eletrodo em dispositivos de armazenamento de energia e como aditivo em baterias Ni-Cd e Ni-MH (WANG, MINMIM *et al.*, 2014; WEN *et al.*, 2016). O seu uso como aditivo em baterias, se deve à melhora significativa no rendimento eletroquímico, dado por um aumento na capacidade e condutividade, assim como uma diminuição dos processos de auto descarga. Outra questão pela qual os óxidos de cobaltos são usados como aditivos, é para incrementar a utilização do hidróxido de níquel.

O hidróxido de cobalto constitui uma porta de entrada para a obtenção dos óxidos de cobalto, sendo que a partir dele, em condições adequadas, podem ser obtidos o oxihidróxido de cobalto e o óxido de cobalto. A oxidação para obter os oxihidróxidos pode acontecer por calcinação a temperaturas moderadas, oxidação hidrotermal ou oxidação eletroquímica. Já a decomposição térmica, é o método mais escolhido para a obtenção do óxido. Similarmente, como acontece no hidróxido de níquel, existem duas fases polimorfas do hidróxido, o α-Co(OH)<sub>2</sub> (cor verde) e o β-Co(OH)<sub>2</sub> (cor rosa) a partir das quais podem ser obtidos o γ-CoOOH e o β-CoOOH respectivamente.

O  $\beta$ -CoOOH tem grupo espacial R-3m. A estrutura consiste em planos de oxigênios com sequência de empilhamento AABBC ao longo do eixo c. Os átomos de cobalto encontram-se situados num octaedro rodeados por seis átomos de oxigênio. Os átomos de hidrogênio nas camadas encontram-se fortemente ligados a quatro átomos de oxigênio. O  $\beta$ -CoOOH tem uma distância interlamelar de aproximadamente 4,6 Å devido às fortes ligações O-H. A estrutura do  $\gamma$ -CoOOH é muito semelhante com a estrutura do  $\beta$ -CoOOH, só que este apresenta uma distância interlamelar de aproximadamente 8,0 Å devido a ânions intercalados nas lamelas ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ) e moléculas de água (MORISHITA *et al.*, 2009).

O comportamento eletroquímico do  $\text{Co(OH)}_2$  tem sido reportado em vários trabalhos e a continuação se expõem as principais transformações e potenciais de oxidação-redução dos compostos do cobalto:



Quando é obtido o CoOOH não estequiométrico ( $\text{Co}_x^{4+}\text{Co}_{1-x}^{3+}\text{OOH}$ ) os picos redox no voltamograma, acontecem pela oxidação e redução reversíveis entre os íons  $\text{Co}^{3+}$  e  $\text{Co}^{4+}$ , e o pico acontece em aproximadamente 0,1 V vs SCE (BARDE *et al.*, 2004; HOSONO *et al.*, 2006).

A obtenção do CoOOH tem sido discutida em vários contextos (BARDE *et al.*, 2004; HOSONO *et al.*, 2006; LIU, YING-CHAU; KOZA; SWITZER, 2014; PENG, LU *et al.*, 2017) já que a via de obtenção é muito determinante na fase do CoOOH sintetizado. Nesse sentido, a fase não estequiométrica  $\gamma$ -CoOOH mostra uma ótima performance eletroquímica, devido à presença de íons  $\text{Co}^{3+}$  e  $\text{Co}^{4+}$  na sua estrutura que melhora significativamente a condutividade do material (BARDE *et al.*, 2004). As diferenças na condutividade das fases de oxihidróxido de Co pode explicar-se a partir do grau de preenchimento de elétrons das bandas  $t_{2g}$ , sendo que o  $\text{Co}^{3+}$  tem um caráter isolante com configuração  $t_{2g}^6 e_g^0$  e o  $\text{Co}^{4+}$  com caráter semiconductor tem uma configuração  $t_{2g}^5 e_g^0$  (MORISHITA *et al.*, 2009). Sendo assim, a síntese de  $\gamma$ -CoOOH condutor é muito desejável nas aplicações como material para armazenamento de energia. O método cerâmico foi durante muito tempo o único usado para a síntese de  $\gamma$ -CoOOH a partir da hidrólise oxidante de um



precursor cerâmico  $M_xCO_2$  ( $M = Na, K$ ) (BUTEL; GAUTIER; DELMAS, 1999). Posteriormente Bardé et al (BARDE *et al.*, 2004) introduziram a síntese de  $\gamma$ -CoOOH a partir da oxidação em atmosfera de ozônio ou oxidação por NaClO, de  $\alpha$ -Co(OH)<sub>2</sub> obtido por precipitação química. Neste trabalho os autores encontraram que a fase  $\gamma$ -CoOOH obtida a partir da oxidação com ozônio se mostrou muito instável no meio de KOH, já a fase  $\gamma$ -CoOOH a partir da oxidação com NaClO evidencia maior estabilidade química quando se compara com o  $\gamma$ O<sub>3</sub>-CoOOH. Hosono et al (HOSONO *et al.*, 2006) sintetizaram o CoOOH a partir da oxidação do hidróxido lamelar de acetato de cobalto (LHCA) obtido por método químico de deposição. Os íons de acetato intercalados na estrutura fornecem um meio básico forte que facilita a oxidação em KOH causada principalmente por oxigênio dissolvido. Neste trabalho o CoOOH sintetizado foi testado como um material de eletrodo, com valores de capacitância de 200 F g<sup>-1</sup> a 10 mV s<sup>-1</sup>. Mais recentemente, Wang et al (WANG, MINMIM *et al.*, 2014), sintetizaram nanopartículas de CoOOH através de um processo químico de deposição usando persulfato de amônio como oxidante e óxido de propileno como agente de precipitação. Como resultado, eles encontraram valores de capacitância de 520 F g<sup>-1</sup> a 5 mV s<sup>-1</sup> em KOH 0,5 mol L<sup>-1</sup>. Wen et al (WEN *et al.*, 2016) usaram uma rota em dois passos para sintetizar o CoOOH. Inicialmente foi realizada uma pirolise rápida de nitrato de cobalto e ureia, seguido por uma oxidação com peróxido, obtendo-se como produto o oxihidróxido de cobalto. O material mostrou uma elevada área de superfície de 241 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> e capacitância específica de 135 F g<sup>-1</sup> a 1,0 A g<sup>-1</sup>. Hull et al (HULL *et al.*, 2016) sintetizaram o Co(OH)<sub>2</sub>, CoOOH e o Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para possível aplicação em eletrocatalises. Primeiro, eles eletrodepositaram o Co(OH)<sub>2</sub> sobre substrato de ouro a partir de uma solução eletrólito de [Co(en)<sub>3</sub>]Cl<sub>3</sub>. Posteriormente, estes filmes foram oxidados eletroquimicamente em solução de NaOH 1 mol L<sup>-1</sup> a 95 °C para obter o CoOOH. A sua vez, os filmes também foram tratados termicamente a 300 °C para obter o Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Os filmes após cada etapa de conversão mantiveram a morfologia apesar do fato de que o volume da célula por átomo de cobalto foi reduzido quase duas vezes após a conversão de Co(OH)<sub>2</sub> para Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Como resultado, os filmes desenvolveram maior porosidade e microfissuras.

O desenvolvimento de novas rotas de sínteses do CoOOH e a otimização de outras já reportadas na literatura, continua sendo um motivo de pesquisa deste material para sua possível aplicação em armazenamento de energia, eletrocatalises, evolução de oxigênio, entre outras. Por outro lado, há uma necessidade de investigar a influência dos parâmetros experimentais para uma melhor compreensão da conversão Co(OH)<sub>2</sub> → CoOOH.



### **1.4.3. Hidróxidos duplos de Níquel - Cobalto**

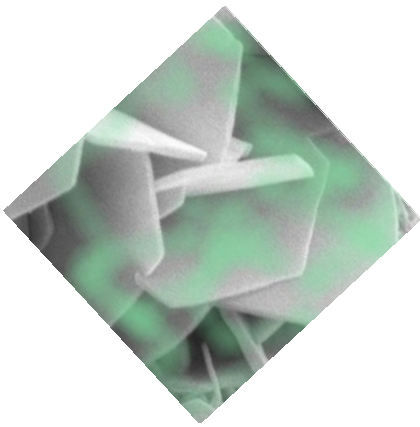
Os hidróxidos de metais de transição em camadas, incluindo hidróxidos duplos em camadas e hidróxidos simples em camadas, têm atraído atenção crescente como materiais promissores de eletrodos ativos para dispositivos de armazenamento e conversão de energia eletroquímica devido à fácil preparação e modificação, elevados valores de capacidade específica devido às rápidas e reversíveis reações redox e boa relação custo-benefício (NGUYEN *et al.*, 2017; SCHNEIDEROVÁ *et al.*, 2017).

A estrutura desses materiais é semelhante ao mineral brucita ( $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ) composta de octaedros com cátions coordenados no meio. Os hidróxidos duplos em camadas contêm cátions divalentes (por exemplo,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ) e trivalentes (por exemplo,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{3+}$ ) alternados, dando carga à camada do hidróxido. No caso dos hidróxidos simples em camadas, as estruturas são compostas de apenas um tipo de cátion e a carga surge desde vacâncias de coordenação. Analogamente, os sais de hidróxidos duplos em camadas são feitos de dois metais divalentes diferentes na camada de hidróxido. Em todos esses casos, a carga positiva é balanceada por ânions intercalados que influenciam fortemente as propriedades físico-químicas resultantes e podem gerar novas propriedades, funções e aplicações (SCHNEIDEROVÁ *et al.*, 2017).

Estes hidróxidos de camadas mistas apresentam comportamento eletroquímico superior, explicados por melhoras na reversibilidade redox, morfologia porosa, condutividade eletrônica, efeito sinérgico de ambos os cátions ou pela combinação desses efeitos (NGUYEN *et al.*, 2017). Os hidróxidos mistos de níquel-cobalto podem ser classificados como hidróxidos duplos em camadas onde o níquel é o íon divalente e o cobalto o íon trivalente, ou como um sal de hidróxido duplo com níquel e cobalto no estado de oxidação divalente. Em alguns casos, as estruturas podem ser consideradas uma mistura de hidróxidos duplos e simples em camadas, isto é, os cátions  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  e  $\text{Co}^{3+}$  coexistem em uma camada de hidróxido. Alternativamente, hidróxidos em camadas, combinados com materiais condutores como grafeno ou nanotubos de carbono aumentam significativamente o transporte de elétrons e aumentam a estabilidade e eficiência eletroquímica de eletrodos baseados em fase  $\alpha$  (SCHNEIDEROVÁ *et al.*, 2017). Muitos são os trabalhos encontrados na literatura (ADÁN-MÁS *et al.*, 2017; LI, MAI *et al.*, 2014; NGUYEN; BOUDARD; JOA, 2017; XUE BAI *et al.*, 2017), onde se reporta a obtenção de hidróxidos duplos de Ni-Co. A resposta eletroquímica do hidróxido de níquel tem lugar em aproximadamente 0,4 a 0,6 V (Ag/AgCl) e a do hidróxido de cobalto em 0,0 a 0,2 V (Ag/AgCl). Quando eles são obtidos em forma de

hidróxidos duplos, a resposta pelo geral é encontrada entre 0,2 e 0,4 V (Ag/AgCl). Uma das vantagens de obter os filmes em camadas a partir dos hidróxidos simples é precisamente o aumento da janela de potencial, uma vez que, influencia diretamente na capacidade de armazenamento de carga do material, porém a obtenção de filmes em camadas combinando os hidróxidos simples tem sido menos reportada. Recentemente por Nguyen et al (NGUYEN *et al.*, 2017) reportaram a preparação de filmes bicamadas de Ni(OH)<sub>2</sub>/Co(OH)<sub>2</sub> usando o método de eletrodeposição, e comparam a resposta com os hidróxidos simples e o hidróxido duplo de Ni-Co. A resposta eletroquímica revelou maior capacidade específica (762 C g<sup>-1</sup>) que os outros materiais sintetizados. A alta capacidade específica deve-se à contribuição para a resposta redox das duas camadas de hidróxidos no filme, que levou à presença de dois picos redox no voltamograma cíclico. Outro trabalho recente (LIANG *et al.*, 2018) apresenta uma estratégia para obter uma heteroestrutura casca- núcleo (core shell) de NiCo-LDH-NiOOH crescida sobre fibra de carbono (FC). A síntese foi realizada em dois passos. Primeiro o NiCo-LDH foi crescido sobre a fibra de carbono usando o método hidrotermal. Segundo, para depositar o NiOOH sobre os nanofios de NiCo-LDH, foi usado o método de deposição química, submergindo o NiCo-LDH/FC em uma solução de sulfato de níquel e persulfato de potássio sob agitação. O desempenho eletroquímico do material assim sintetizado foi elevado mostrando valores de capacitância de 2622 F g<sup>-1</sup> a 1 A g<sup>-1</sup> e estabilidade cíclica de 88,5 % depois de 10.000 ciclos de carga-descarga a 50 mA cm<sup>-2</sup>.

O desenvolvimento de novas rotas de sínteses, assim como a otimização das mesmas a partir do estabelecimento e estudo das condições experimentais são fundamentais no desenho de novos materiais essenciais para o avanço na área de armazenamento de energia elétrica. Materiais que forneçam elevadas áreas de superfície em contato com eletrólitos tanto líquidos como em gel, assim como a combinação dos mecanismos de armazenamento e a química multieletrônica, podem levar a desempenhos eletroquímicos superiores. Por outro lado, a adoção de novos procedimentos, de conjunto com as técnicas de caracterização tradicionais, pode ser de inestimável ajuda na interpretação dos resultados. Na sequência serão mostrados os resultados referentes à obtenção e caracterização eletroquímica e microestrutural de filmes bicamada de CoOOH/Ni(OH)<sub>2</sub>, assim como a dos componentes simples CoOOH e Ni(OH)<sub>2</sub>.



## *Capítulo II*

---

# *Procedimiento Experimental*

---

# CAPÍTULO II:

## *Procedimento Experimental*

---

Neste Capítulo se expõe em detalhe o procedimento experimental usado para a obtenção dos filmes de hidróxido de níquel, oxihidróxido de cobalto e os filmes bicamadas de Ni(OH)<sub>2</sub> e CoOOH. Além disso, são descritas as técnicas e os parâmetros instrumentais usado na caracterização estrutural, morfológica e eletroquímica dos filmes obtidos.

### 2.1. Reagentes

Os reagentes químicos usados no presente trabalho encontram-se relacionados na Tabela 2.1. Todos os reagentes foram usados tal como recebidos, sem tratamento ou purificação adicional.

**Tabela 2.1 Reagentes usados na obtenção e caracterização do Ni(OH)<sub>2</sub> e CoOOH**

	<b>Fórmula química</b>	<b>Pureza (%)</b>	<b>Fabricante</b>
Sulfato de níquel	NiSO <sub>4</sub> .6H <sub>2</sub> O	99.9	Sigma-Aldrich
Nitrato de cobalto	Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> . 6H <sub>2</sub> O	99.9	Sigma-Aldrich
Cloreto de cobalto	CoCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	99.9	Sigma-Aldrich
Hidróxido de potássio	KOH	99.9	Sigma-Aldrich
Titânio (substrato)	Ti	99.7	TiBrazil
Ácido oxálico	HO <sub>2</sub> CCO <sub>2</sub> H	99.5	Sigma-Aldrich
Álcool polivinílico	(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O) <sub>x</sub>	*	Merck Company
Ácido clorídrico	HCl	PA	Merck Company

\*Especificações do Álcool polivinílico (PVA): Peso Molecular 13,000–23,000, 87–89 % hidrolisado, densidade 1.19 g cm<sup>-3</sup>.

### 2.2. Célula eletroquímica

Para a deposição dos filmes foi usada uma célula eletroquímica e termostatizável com configuração de três eletrodos, sendo o referência um eletrodo de Ag/AgCl com KCl 3 mol L<sup>-1</sup> e o contra eletrodo, dois eletrodos em placas de platina conectados juntos. Os eletrodos de trabalho foram placas de titânio (Ti Brasil 99,7 % de pureza) para o hidróxido de níquel. Para o oxihidróxido de cobalto foram usados substrato de Ti (Ti Brasil 99,7 % de pureza), placa de aço (aço inox 304) e malha de aço (aço inox 304, 200 mesh). As condições de deposição serão detalhadas mais na frente.

Na caracterização eletroquímica foi usada a mesma configuração de três eletrodos onde os eletrodos de trabalho foram os filmes sintetizados sobre os substratos metálicos. A solução eletrólito usada foi KOH 1,0 mol L<sup>-1</sup>.

### **2.3. Preparação dos substratos**

Em todas as experiências foram usados substratos metálicos com dimensões de 0,5 cm de largura por 1,0 cm de comprimento e 1,0 mm de espessura.

As placas de Ti foram inicialmente lixadas (lixa 400) e posteriormente tratadas quimicamente com solução de ácido oxálico ao 10 % m/v durante 20 min na temperatura de 80 °C. Posteriormente foram lavados com água MiliQ em banho de ultrassom por 10 min e secos na estufa a 110 °C por quatro horas, antes de realizar a eletrodeposição.

Os eletrodos de malha de aço inox foram limpos em banho de ultrassom totalizando 40 minutos, sendo 10 minutos em ácido clorídrico 1:5 (m/v), 10 minutos em etanol comercial e, por fim, 20 minutos em água destilada. Depois, foram lavados com água ultrapura (Milli-Q) e secos a 110 °C em estufa, durante quatro horas.

Os eletrodos de placa de aço inox inicialmente foram jateados com areia e após, lavados com água do tipo Milli-Q em ultrassom por 20 minutos, depois secos a 110 °C em estufa, por quatro horas.

### **2.4. Obtenção dos filmes simples Ni(OH)<sub>2</sub>, Co(OH)<sub>2</sub>, CoOOH e os bicamadas de Ni(OH)<sub>2</sub>/CoOOH e CoOOH/Ni(OH)<sub>2</sub>**

Os filmes foram depositados usando o método de eletrodeposição. A eletrodeposição é um processo de revestimento de um substrato condutor com outro material contido em um eletrólito. A eletrodeposição acontece por nucleação de cristalitos na superfície do substrato e consequente crescimento destes cristalitos. As variáveis controladas de forma geral, no processo de obtenção dos diferentes filmes foram: composição do banho, substrato condutor, temperatura, tempo de deposição e modo de eletrodeposição.

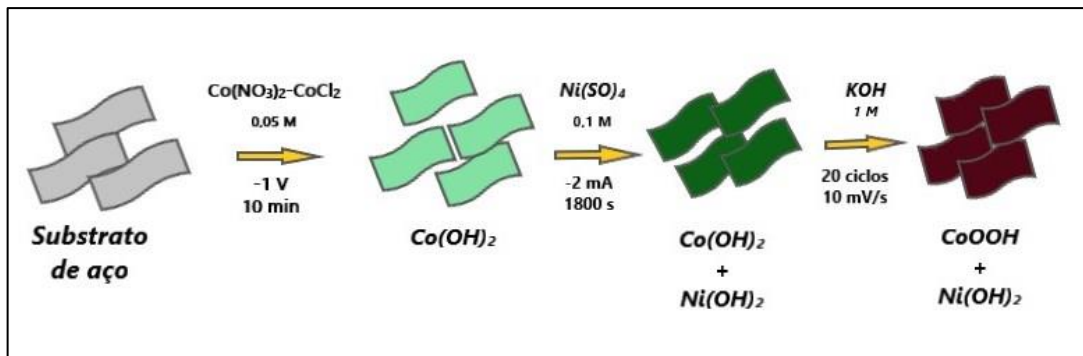
Para a deposição dos filmes de hidróxido de níquel foi usada uma placa de titânio como substrato condutor para a deposição do material a partir de uma solução eletrólito de  $\text{Ni}(\text{SO})_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  de concentração  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  sem uso de aditivos nem “templetes”. A deposição foi realizada por meio do modo galvanostático numa densidade de corrente de  $-2 \text{ mA cm}^{-2}$  durante 30 min. A temperatura do banho foi estabelecida com o auxílio de um banho termostatado. Os filmes foram obtidos a 5, 10, 15, 20 e 25 °C. Uma vez depositado o material, os mesmos foram lavados repetidamente com água MiliQ e secados ao ar para posterior caracterização. A massa do material depositada foi aproximadamente 0,001 g (1 mg).

A deposição do hidróxido de cobalto foi realizada em diferentes substratos com o intuito de estudar a influência do substrato na resposta do material. Os substratos foram placas de Ti, placas de aço e malha de aço. Todas as deposições aconteceram à temperatura ambiente usando o modo potenciostático em um potencial de -1,0 V por 10 min. A solução eletrólito em todos os casos foi uma mistura de  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$   $0,05 \text{ mol L}^{-1}$  e  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$   $0,05 \text{ mol L}^{-1}$  na proporção de 1:1. Uma vez depositado o material, os mesmos foram lavados repetidamente com água MiliQ e secados ao ar para posterior uso. A massa do material depositada foi aproximadamente 0,001 g (1 mg).

Os filmes de oxihidróxido de cobalto foram obtidos a partir da oxidação dos filmes de hidróxido de cobalto. Para isso os filmes de hidróxido de cobalto foram ciclados em  $\text{KOH}$   $1,0 \text{ mol L}^{-1}$  usando a voltametria cíclica em uma velocidade de varredura de  $10 \text{ mV s}^{-1}$  durante 20 ciclos. Ao término da ciclagem os filmes foram lavados repetidamente com água MiliQ, secados ao ar e separados para caracterização.

Os filmes bicamadas de  $\text{CoOOH}/\text{Ni}(\text{OH})_2$  foram obtidos de acordo com o esquema representado na Figura 2.1 onde a primeira camada corresponde à deposição de  $\text{CoOOH}$  e a segunda camada ao  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ . A combinação inversa também foi preparada e são denotados como  $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{CoOOH}$ . A massa aproximada dos filmes bicamada foi de 0,0019 g (1,9 mg).

**Figura 2.1. Esquema da obtenção dos filmes bicamadas de  $\text{CoOOH}/\text{Ni}(\text{OH})_2$**



Fonte: Do autor

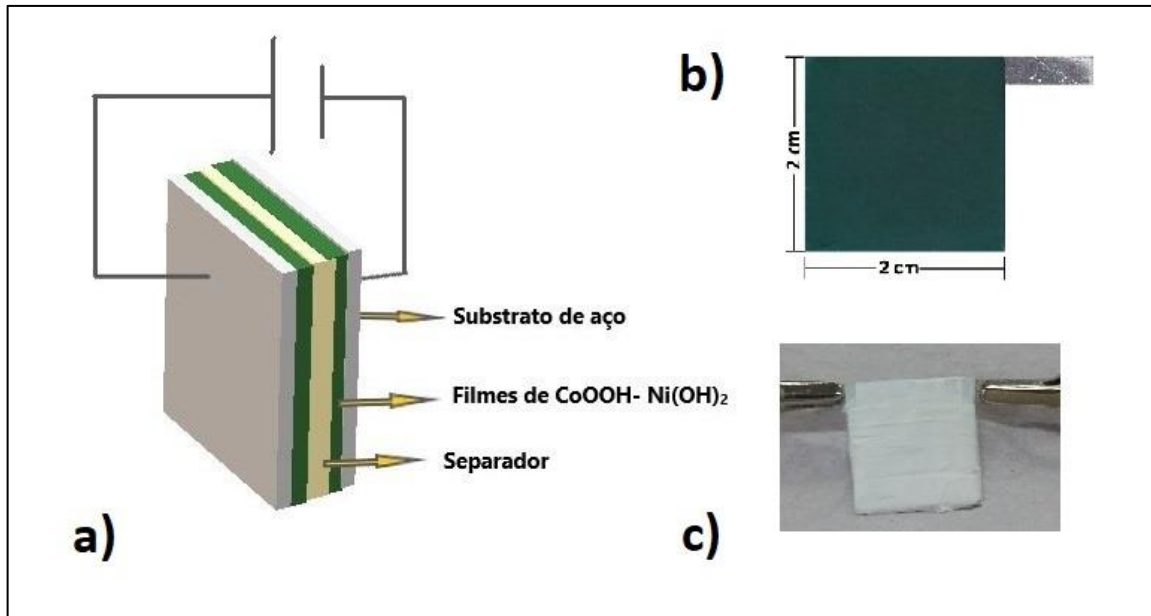
## 2.5. Preparação do eletrólito em gel

O eletrólito em gel de álcool polivinílico e hidróxido de potássio (PVA/KOH) foi preparado de acordo com o procedimento relatado na literatura (PENG, XU *et al.*, 2016). Uma quantidade de 2,0 g de pó de PVA foi colocada em 20 ml de água destilada com agitação a temperatura entre 70 e 95 °C. Quando o PVA esteve completamente dissolvido, se adicionaram 2,0 g de KOH na solução sob agitação vigorosa. Quando o PVA/KOH se tornou um gel transparente, foi arrefecido até a temperatura ambiente e colocado em uma placa de Petri para evaporar a água lentamente até formar uma membrana de aproximadamente 1,0 mm de espessura. Esta membrana foi recortada de acordo com a geometria dos eletrodos e usada como membrana separadora e eletrólito.

## 2.6. Fabricação do dispositivo Supercapacitor

A célula para o teste de supercapacitor foi fabricada com uma configuração de dois eletrodos. A representação esquemática pode ser encontrada na Figura 2.2a. Os eletrodos foram feitos de filmes de CoOOH/Ni(OH)<sub>2</sub> sobre o substrato de aço com dimensões de 2 cm × 2 cm (Figura 2.2b) separados por uma membrana de PVA/KOH e vedados com fita de Teflon. Por último na Figura 2.2c é mostrada uma fotografia da célula real usada nos testes do supercapacitor simétrico.

**Figura 2.2. Supercapacitor simétrico CoOOH/Ni(OH)<sub>2</sub>//CoOOH/Ni(OH)<sub>2</sub>. a) Esquema do dispositivo. b) Fotografia de um eletrodo de CoOOH/Ni(OH)<sub>2</sub>. c) Fotografia do dispositivo usado para realizar os testes.**



Fonte: Do autor

## 2.7. Caracterização Estrutural por Difração de Raios X (DRX)

Os dados de Difração de Raios X foram coletados usando um difratômetro marca BRUKER com ânodo de  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda=1.5406 \text{ \AA}$ ), 40,0 kV de voltagem e 30,0 mA de corrente, fazendo a varredura em um regime contínuo de  $1 \text{ grau min}^{-1}$ .

O tamanho de cristalito e o estresse de rede nas amostras de  $\text{Ni(OH)}_2$  foram calculados desde o alargamento dos picos de difração, considerando a largura total na metade do máximo (FWHM- full width at half maximum) de todos os picos individuais. Se o pico de RX tem um alargamento de largura  $B_o$  e a largura devido a efeitos instrumentais é  $B_i$ , então a largura restante do pico devido ao tamanho de cristalito e o estresse de rede é  $B_r$ , o qual pode ser expressado considerando um perfil gaussiano como (MOTE; PURUSHOTHAM; DOLE, 2012):

$$B_r^2 = B_o^2 + B_i^2 \quad (2.1)$$

Assumindo que as contribuições do tamanho de cristalito e o estresse de rede ao alargamento do pico são independentes e ambos seguem um perfil tipo Cauchy, a amplitude



da linha observada é a adição das amplitudes devido ao tamanho de cristalito e o estresse de rede (MOTE; PURUSHOTHAM; DOLE, 2012):

$$B_{hkl} = B_{cristalito} + B_{estresse} \quad (2.2)$$

O tamanho de cristalito foi determinado pela equação de Scherrer (MOTE; PURUSHOTHAM; DOLE, 2012) a partir da ampliação dos picos de RX e expressada como  $B_{cristalito} = \left( \frac{k\lambda}{L \cos\theta} \right)$  onde  $\lambda$  é o comprimento de onda da radiação  $\text{CuK}\alpha$ ,  $\theta$  é o Angulo de Bragg,  $L$  é o tamanho médio de cristalito medido em direção perpendicular à superfície do espécime, e  $k$  é o fator de forma ( $k = 0.94$  para cristal cúbico). A ampliação devido ao estresse da rede no material pode ser representada por a relação  $B_{estresse} = 4\eta \tan\theta$ , onde  $\eta$  é o estresse no material. Portanto, podemos rescrever isso como:

$$B_{hkl} = \frac{k\lambda}{L \cos\theta} + 4\eta \tan\theta \quad (2.3)$$

Os dados de DRX foram coletados no Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste (Cetene) em Recife. O tratamento dos dados nas amostras de  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  foram realizados no Laboratório Computacional de Materiais (LCM) na Universidade Federal de Mato Grosso.

## **2.8. Caracterização por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)**

Esta técnica permite a observação e caracterização da morfologia dos materiais por energia dispersiva de Raios X de alta resolução. Por uso desta técnica também é possível analisar a composição química dos materiais, assim como a distribuição superficial dos elementos químicos. Não houve necessidade de realizar metalização sobre a superfície das amostras. Foi usado um microscópio eletrônico de varredura marca Quanta FEG-20 do Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste (Cetene), Recife.

## **2.9. Caracterização por Espectroscopia Raman**

A espectroscopia Raman é uma espectroscopia vibracional que fornece informações sobre a natureza de ligações químicas, geometria molecular, conformação e interações intermoleculares, entre outras. Na espectroscopia Raman, o fenômeno físico envolvido é o espalhamento inelástico da radiação, ou seja, a radiação espalhada possui energia distinta da radiação incidente. De maneira geral, na espectroscopia Raman, a radiação espalhada detectada possui energia menor que a radiação incidente (espalhamento Stokes) e a diferença de energia entre elas correspondem à diferença de energia entre dois níveis vibracionais da molécula (NANDA *et al.*, 2016).

As medidas de Raman foram realizadas com um sistema LABRAM de Jobin-Yvon. O comprimento de onda de excitação do laser foi de 524 nm com uma potência de 30 mW. As amostras foram colocadas sob a lente objetiva de um microscópio e o raio Raman foi focado na fenda do espectrômetro após uma dispersão de 180 ° na amostra. A área investigada foi da ordem de 1,0 mm<sup>2</sup>. Os espectros foram registrados entre 100 e 1200 cm<sup>-1</sup>.

As medidas de Raman foram realizadas por o grupo de Materiais Polarizáveis e Nanoestruturas Magnéticas da Universidade de Porto, Portugal.

## **2.10. Caracterização eletroquímica**

Todas as medidas eletroquímicas foram realizadas a temperatura ambiente, sem borbulhar nenhum gás para realizar os testes. Foi usado um potenciostato-galvanostato PGSTAT 302 marca AUTOLAB do Laboratório de Eletroquímica e Energia (LEEN).

### **2.10.1. Voltametria Cíclica (VC)**

Para realizar a caracterização por VC, as amostras foram submersas em uma célula eletroquímica usando KOH 1,0 mol L<sup>-1</sup> como eletrólito. Os voltamogramas foram obtidos em diferentes velocidades de varredura na faixa de potencial correspondente a cada material.

Os cálculos da capacitância específica (F g<sup>-1</sup>) a partir da VC foram realizados usando a seguinte equação (BARMÍ *et al.*, 2012):

$$C = \frac{1}{mv(V_f - V_i)} \int_{V_f}^{V_i} I(V) dV \quad (2.4)$$

onde  $C$  é a capacitância específica ( $F g^{-1}$ ) medida na janela de potencial desde  $V_{inicial}$  a  $V_{final}$ ,  $m$  é a massa do material ativa (g) calculada a partir de Lei de Faraday (BARD *et al.*, 2001),  $v$  é a velocidade de varredura ( $mV s^{-1}$ ) e  $I(V)$  é a resposta de corrente dependente do potencial aplicado.

### **2.10.2. Carga-Descarga Galvanostática (CDG)**

Na CDG o teste é realizado por aplicação de uma quantidade fixa de corrente na qual é registrada a variação do potencial em um tempo determinado. Igualmente que na VC, a CDG foi realizada em uma célula de três eletrodos como foi descrito na seção 2.3. As medidas foram realizadas variando a densidade de corrente entre 1,0 e 10  $mA cm^{-2}$ , na faixa de potencial indicada para cada material. Os valores de capacitância foram calculados usando a seguinte equação (LAHEÄÄR *et al.*, 2015):

$$C = \frac{I\Delta t}{\Delta V m} \quad (2.5)$$

onde  $C$  ( $F g^{-1}$ ) é a capacitância específica,  $I$  (A) é a corrente aplicada,  $\Delta t$  (s) é o tempo de descarga,  $\Delta V$  (V) a janela de potencial durante a descarga, e  $m$  (g) a massa do material no filme.

Através das medidas de CDG também foram calculados a densidade de energia, densidade de potência e eficiência coulômbica. As equações usadas são (LAHEÄÄR *et al.*, 2015):

$$E = \frac{1}{2} C_s V^2 \quad (2.6)$$

$$P = \frac{E}{t} \quad (2.7)$$

$$\eta = \frac{td}{tc} * 100 \quad (2.8)$$

onde  $E$  ( $\text{W h kg}^{-1}$ ) é a densidade de energia,  $P$  ( $\text{W kg}^{-1}$ ) é a densidade de potência,  $\eta$  (%) a eficiência coulômbica,  $V$  (V) a janela de potencial,  $t_d$  (s) e  $t_c$  (s) o tempo de descarga e carga respectivamente.

### **2.10.3. Testes de estabilidade**

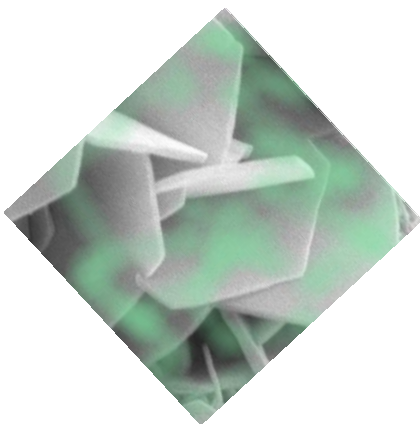
Os testes de estabilidade dos filmes de  $\text{Ni(OH)}_2$  foram realizados por CDG aplicando uma densidade de corrente de  $7 \text{ mA cm}^{-2}$  em uma janela de potencial de 0,0 V a 0,45 V por 2200 ciclos de carga - descarga.

A estabilidade do  $\text{CoOOH}$  foi medida a partir de contínuos ciclos de VC (1000 ciclos) em uma velocidade de varredura de  $20 \text{ mV s}^{-1}$  na faixa de potencial de -0,1 V a 0,5 V.

### **2.10.4. Caracterização por Espectroscopia de Impedância Eletroquímica**

Os espectros de impedância foram coletados no intervalo de frequência de 0,1 a  $10^4$  Hz, em um máximo de amplitude de sinal de corrente alternada de 10 mV e polarizando os eletrodos no potencial de medida por um tempo de 300 s. As medidas também foram realizadas em Potencial de Circuito Aberto com um tempo de pretratamento de 300 s para atingir o equilíbrio. Foi usado um potenciostato/ galvanostato PGSTAT 302 da marca AUTOLAB com modulo FRA acoplado do LEEN.

Os dados para calcular a Capacitância Complexa e Potência Complexa foram tratados segundo as equações relacionadas no Capítulo 1 nas seções 1.4.2 e 1.4.3.



## *Capítulo III*

---

*Obtenção e Caracterização  
dos filmes de  $\text{Ni}(\text{OH})_2$*

---

## CAPÍTULO III:

---

# *Obtenção e Caracterização dos filmes de hidróxido de níquel*

---

No presente capítulo se apresentam e discutem os resultados referentes à obtenção eletroquímica do hidróxido de níquel a diferentes temperaturas de deposição e o possível mecanismo de formação dos filmes eletrodepositados. Também é realizada a caracterização estrutural utilizando a técnica de Difração de Raios X (DRX) para a identificação das fases. O estudo da superfície das amostras foi realizado por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

A caracterização eletroquímica é realizada por meio das técnicas de Voltametria Cíclica, Carga- Descarga Galvanostática e Espectroscopia de Impedância Eletroquímica. Por outra parte, são estudadas as diferentes contribuições ao armazenamento de cargas e sua relação com a estrutura e morfologia. Ainda foi avaliada a estabilidade a qual resulta de muita importância para as futuras aplicações do material. Também, a partir do tratamento dos dados de EIE se realiza uma caracterização do material, em termos da Capacitância Complexa e Potência Complexa. Tratando-se de um material que está sendo caracterizado para possível aplicação em dispositivos de armazenamento de energia, elas permitem ter uma melhor visão desde o ponto de vista capacitivo o que resulta de muita utilidade.

### **3.1. Mecanismo de formação do Ni(OH)<sub>2</sub>**

O método de eletrodeposição é muito atrativo dado sua flexibilidade e relativa simplicidade. Por meio do controle das variáveis de eletrodeposição como, tempo de eletrodeposição, temperatura, concentração do eletrólito, entre outras, se podem obter materiais com estrutura, morfologia e propriedades físico - químicas determinadas.

Este método também resulta interessante partindo do fato que permite fixar materiais eletroativos diretamente ao substrato coletor de corrente. Por outro lado, não existe

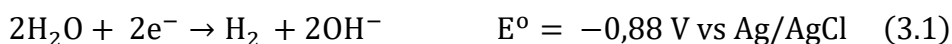
necessidade de usar aglutinantes, agentes condutores ou elevadas pressões, resultando em notáveis melhoras da condutividade eletrônica do material.

Os filmes de hidróxido de níquel foram obtidos pelo método de eletrodeposição, galvanostaticamente usando uma corrente de -2 mA por 30 min. O eletrólito usado para a deposição foi o  $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  na concentração  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , solução aquosa, sem uso de aditivos adicionais (AGUILERA *et al.*, 2017). A temperatura do banho de deposição foi variada entre  $5 \text{ }^\circ\text{C}$  e  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ .

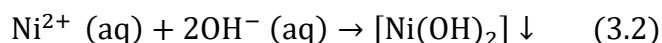
O mecanismo de formação dos filmes envolve estados de reações eletroquímicas, nucleação e crescimento do material (HEERMAN; TARALLO, 1999). Estas últimas encontram-se diretamente relacionadas à estrutura e morfologia do material obtido. Na formação dos depósitos de hidróxidos metálicos, tem sido identificada como fator chave, a formação de base a partir da redução de um precursor de oxigênio (AGHAZADEH; GHAEMI; SABOUR, 2014).

Neste trabalho o mecanismo de formação proposto para a deposição dos filmes de hidróxido de níquel, envolve as seguintes etapas:

Etapa Um: Eletroredução da água



Etapa Dois: Precipitação Química

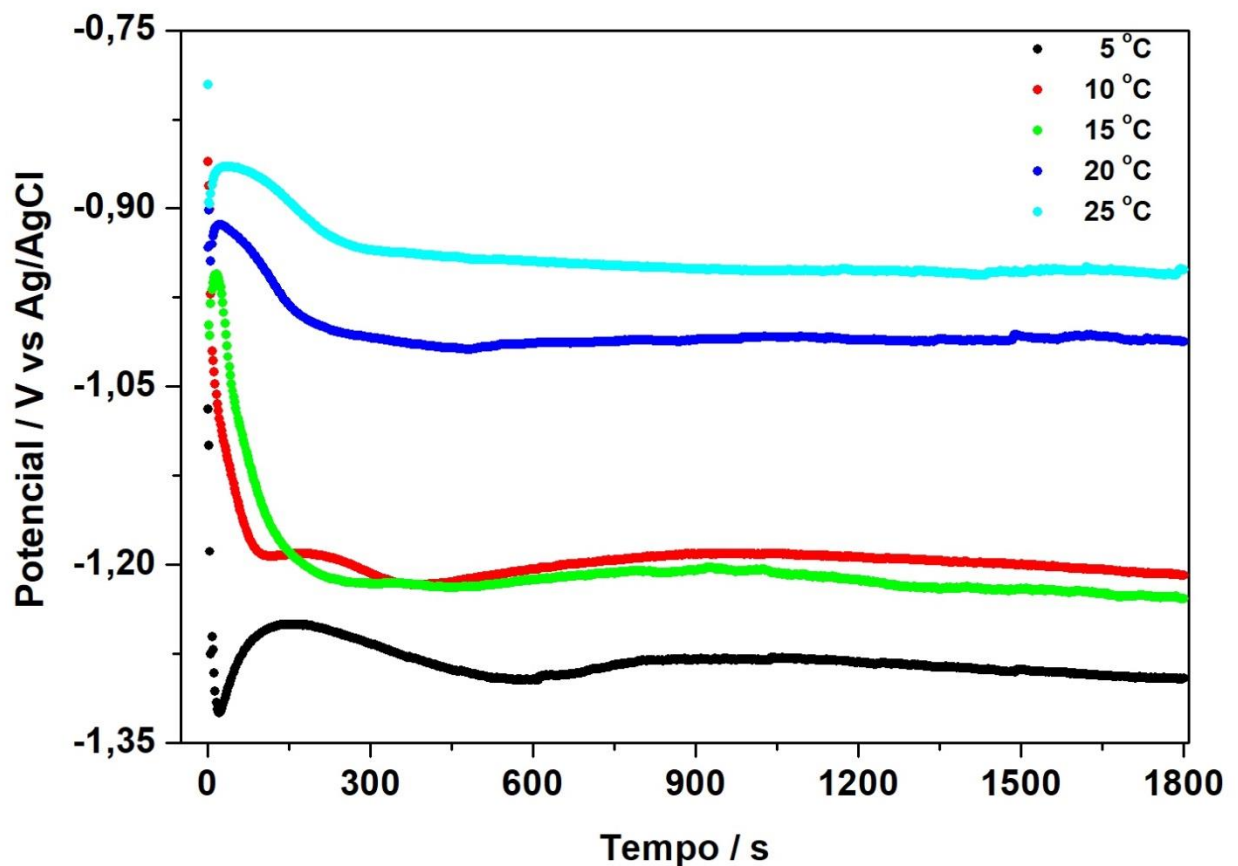


Na etapa inicial de deposição, acontece a produção de íons hidroxila na superfície do cátodo por redução da água. Neste passo é liberado o hidrogênio gasoso, o que resulta uma evidência experimental, já que a formação de bolhas sobre o substrato foi observado em todas as experiências de deposição dos filmes. A segunda etapa consiste de uma reação de precipitação, onde o hidróxido de níquel insolúvel vai precipitar sobre o substrato, como consequência do aumento do pH que acontece pela formação de íons hidroxila nas proximidades do eletrodo que tem lugar na etapa 1.

A Figura 3.1 apresenta os perfis de deposição dos filmes nas temperaturas de  $5 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $10 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $15 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $20 \text{ }^\circ\text{C}$  e  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ . A forma das curvas corresponde a um processo de electrocristalização tridimensional (HEERMAN; TARALLO, 1999). Como pode ser visto, em

todos os casos acontece um incremento no potencial seguido de um pequeno decréscimo até atingir um potencial estável e formar um patamar até o final da deposição. A primeira etapa do processo encontra-se relacionada com a nucleação do material no substrato. Na Figura 3.1 pode observar-se que para os filmes depositados a 5 °C esta etapa tem uma duração aproximada de 500 s. Este tempo diminui conforme aumenta a temperatura de deposição. A segunda etapa, representada pela formação do patamar, relaciona-se ao crescimento dos filmes. Esta tem maior duração para os filmes obtidos a temperaturas maiores, ou seja, para 20 e 25 °C, daí que deve esperar-se que nestas condições os filmes mostrem uma morfologia mais desenvolvida que para os filmes obtidos a temperaturas menores.

**Figura 3.1- Curvas de eletrodeposição dos filmes de Ni(OH)<sub>2</sub> em diferentes temperaturas**



Fonte: Do autor



### **3.2. Caracterização microestrutural dos filmes de Ni(OH)<sub>2</sub>**

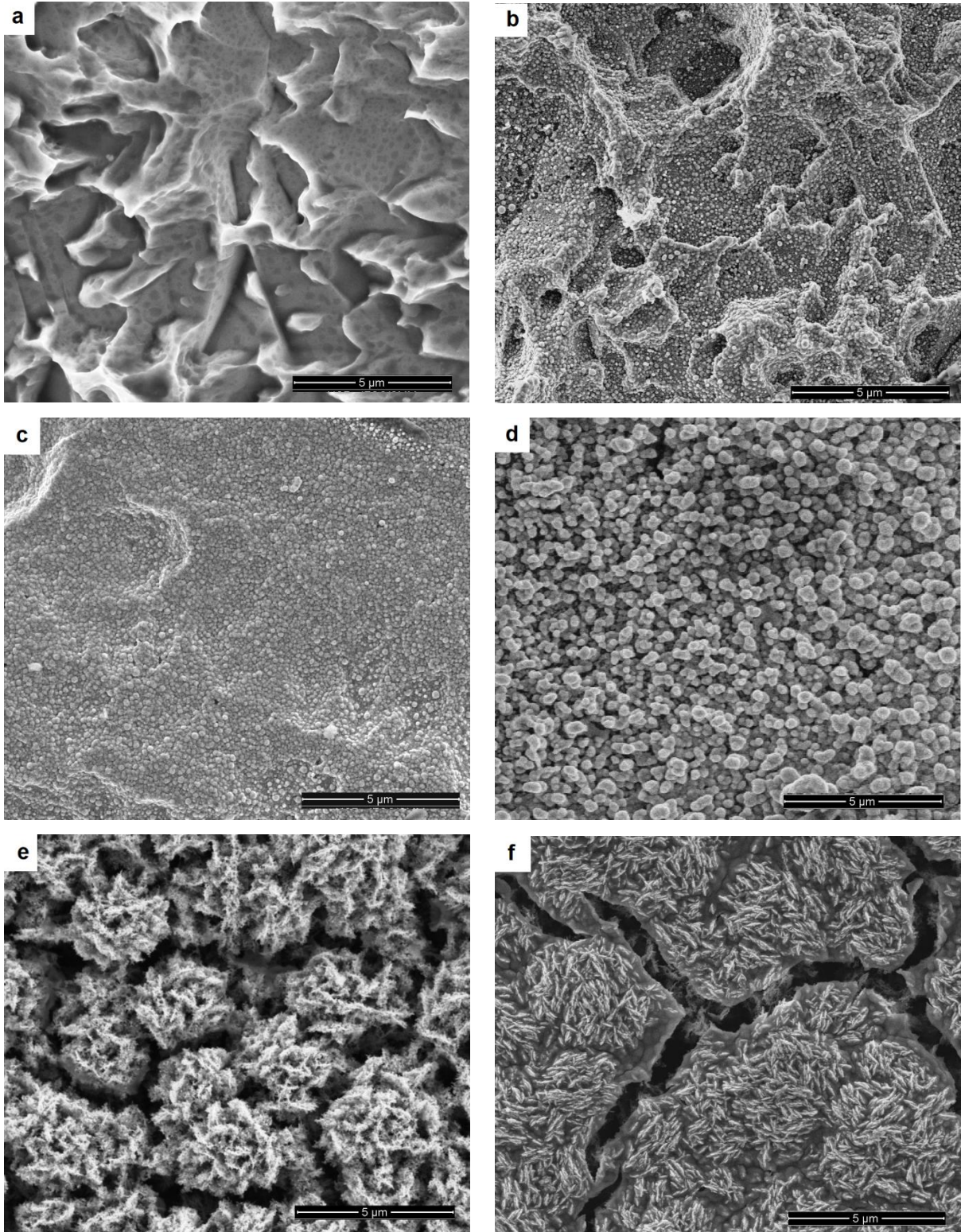
Como já foi dito, o processo de formação dos filmes é governado por um processo de nucleação e crescimento. Durante a primeira etapa de nucleação se estabelece no substrato a primeira camada a qual determina a adesão, tamanho do grão e os defeitos do filme. Na próxima etapa pode acontecer a chamada nucleação secundária que traz como consequência o aparecimento de novos grãos e a estrutura de defeitos. Quando começa o crescimento do núcleo, ocorre um aumento na energia livre para atingir um tamanho crítico ( $r^*$ ). Uma vez alcançada,  $r^*$ , há uma diminuição no valor de energia livre e o núcleo torna-se mais estável. O valor de  $r^*$  pode ser determinado pela condição  $\frac{d\Delta G}{dr} = 0$  onde  $\Delta G$  é a energia livre tendo que:

$$r^* = \frac{2\gamma T_m}{|\Delta H|(T_m - T)} \quad (3.3)$$

onde  $\Delta H$  é a variação entalpia,  $\gamma$  representa a contribuição das energias interfaciais e  $T$  a temperatura e  $T_m$  a temperatura de fusão (VENABLES; SPILLER; HANBUCKEN, 1984). Analisando esta equação é simples perceber que um aumento da temperatura de obtenção,  $T$ , leva a uma diminuição do termo  $(T_m - T)$  e conseqüentemente a um aumento do raio crítico,  $r^*$ , do núcleo, aumentando assim a barreira à nucleação, implicando que para temperaturas maiores, seja formado um número menor de grãos de dimensões maiores (VENABLES; SPILLER; HANBUCKEN, 1984) o que está em concordância com o observado dos perfis de deposição das amostras depositadas nas diferentes temperaturas. Na menor temperatura (5 °C) a etapa de nucleação foi maior que aquela observada para as temperaturas maiores.

A fim de procurar informação da influência da temperatura na microestrutura dos filmes, foi realizado um estudo por MEV. A Figura 3.2 mostra as imagens de MEV das amostras de Ni(OH)<sub>2</sub> obtidas pelo método de eletrodeposição para 5 °C (b), 10 °C (c), 15 °C (d), 20 °C (e) e 25 °C (f), respectivamente. A Figura 3.2a mostra uma imagem do substrato de Ti usada com o intuito de elucidar o processo de crescimento dos filmes sobre o substrato.

**Figura 3.2-** Imagens de MEV (ampliação da imagem: 10 kx) dos filmes de  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  eletrodepositados em diferentes temperaturas: substrato de Titânio (a) ; 5 °C (b); 10 °C (c); 15 °C (d); 20 °C (e); 25 °C (f)



Em sentido geral é possível perceber que existe uma grande influência da temperatura de eletrodeposição na morfologia das amostras obtidas. A 5 °C cuja imagem pode-se encontrar na Figura 3.2b uma fina camada de partículas esféricas, que quase nem conseguem recobrir a superfície do substrato. Para esta condição se infere que somente está acontecendo à etapa inicial do processo de nucleação e crescimento, correspondente a aderência e crescimento dos grãos.

No caso do valor de temperatura de 10 °C (Figura 3.2c) já se observa um recobrimento da superfície do substrato. Por outra parte um número maior de partículas esféricas podem ser encontradas no material, não sendo evidente um crescimento importante no tamanho destas partículas. Para esta condição podemos supor que tem sido alcançada a etapa de nucleação secundária.

Para 15 °C (Figura 3.2d) pode ser encontrada a presença de grãos de maior tamanho, o qual poderia estar relacionado com o fato de ter sido atingido o  $r^*$ . Finalmente para as amostras obtidas a 20 e 25 °C (Figura 3.2e e Figura 3.2f) são encontrados grãos de tamanho maior quando comparado com as condições anteriormente mencionadas. Entretanto são observadas trincas e as superfícies das amostras são recobertas por pequenas agulhas dispostas de maneira aleatória.

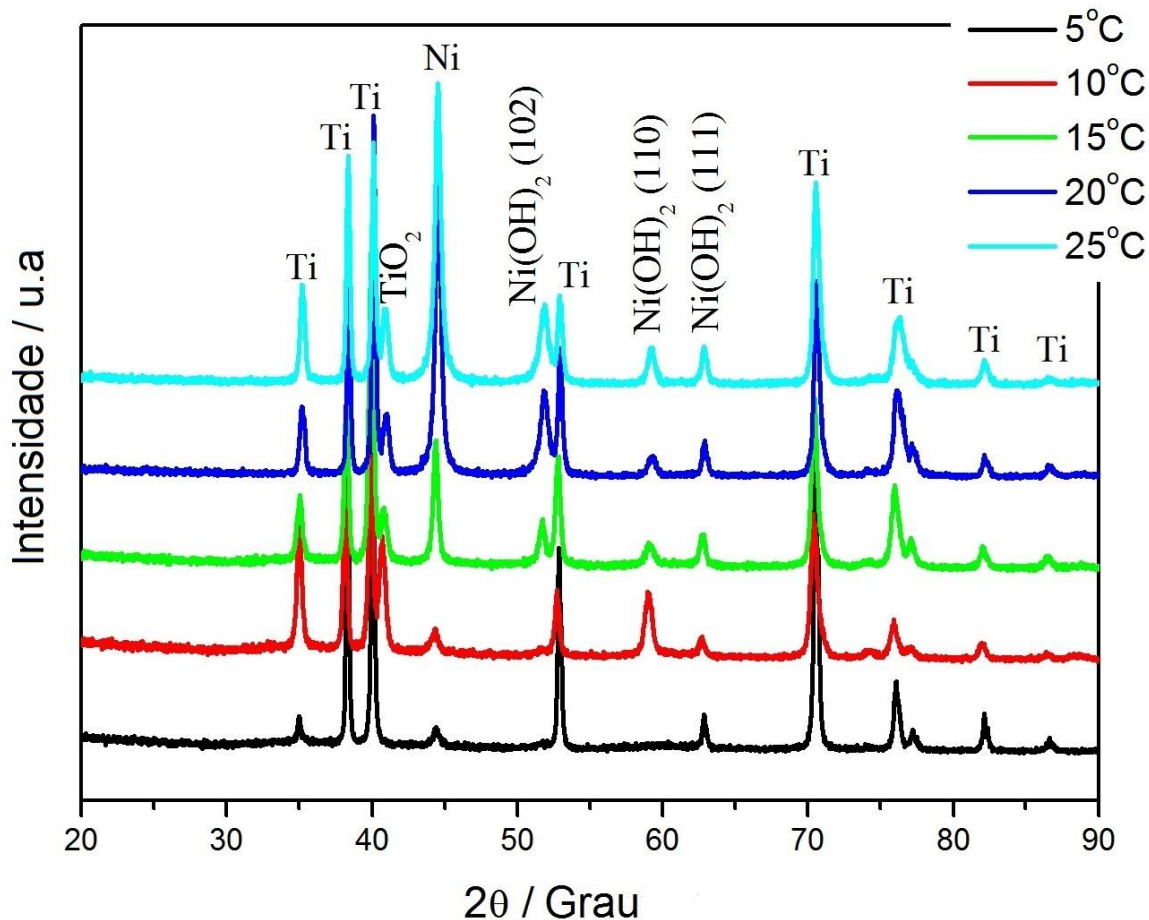
Este aumento do tamanho dos grãos com a temperatura leva também uma diminuição na área superficial específica. Este fato fornece uma base estrutural prejudicial para o desempenho eletroquímico. Os resultados apresentados anteriormente estão em correspondência com os perfis de deposição das amostras a diferentes temperaturas, onde foi observado que a etapa de crescimento dos filmes a 5 °C tinha uma duração menor que a correspondente aos filmes obtidos a 20 e 25 °C.

A Figura 3.3 mostra os resultados de DRX dos filmes de  $\text{Ni(OH)}_2$  para as diferentes temperaturas de deposição (5, 10, 15, 20 e 25 °C). Como é possível notar observa-se uma maior intensidade dos picos de difração do Ti (ICSD-43413) ( $2\theta = 35,03^\circ, 38,18^\circ, 39,85^\circ, 52,85^\circ, 70,66^\circ, 76,23^\circ, 82,17^\circ$  e  $86,62^\circ$ ), como resultado dos filmes finos de  $\text{Ni(OH)}_2$  eletrodepositados sobre o substrato de Ti. Também podem observar-se picos de difração do  $\text{TiO}_2$  (ICSD-15409) e Ni (ICSD-43397).

Para o  $\text{Ni(OH)}_2$  (ICSD-109390) se observaram alguns picos em  $2\theta$  ( $51,55^\circ, 59,19^\circ$  e  $62,65^\circ$ ) correspondentes aos planos cristalinos (102), (110) e (111), respectivamente. No entanto, apenas o pico localizado em  $2\theta = 62,65^\circ$  pode ser observado em todas as temperaturas estudadas, relacionado ao plano cristalino (hkl) (111).



Figura 3.3- DRX dos filmes de Ni(OH)<sub>2</sub> depositados nas diferentes temperaturas

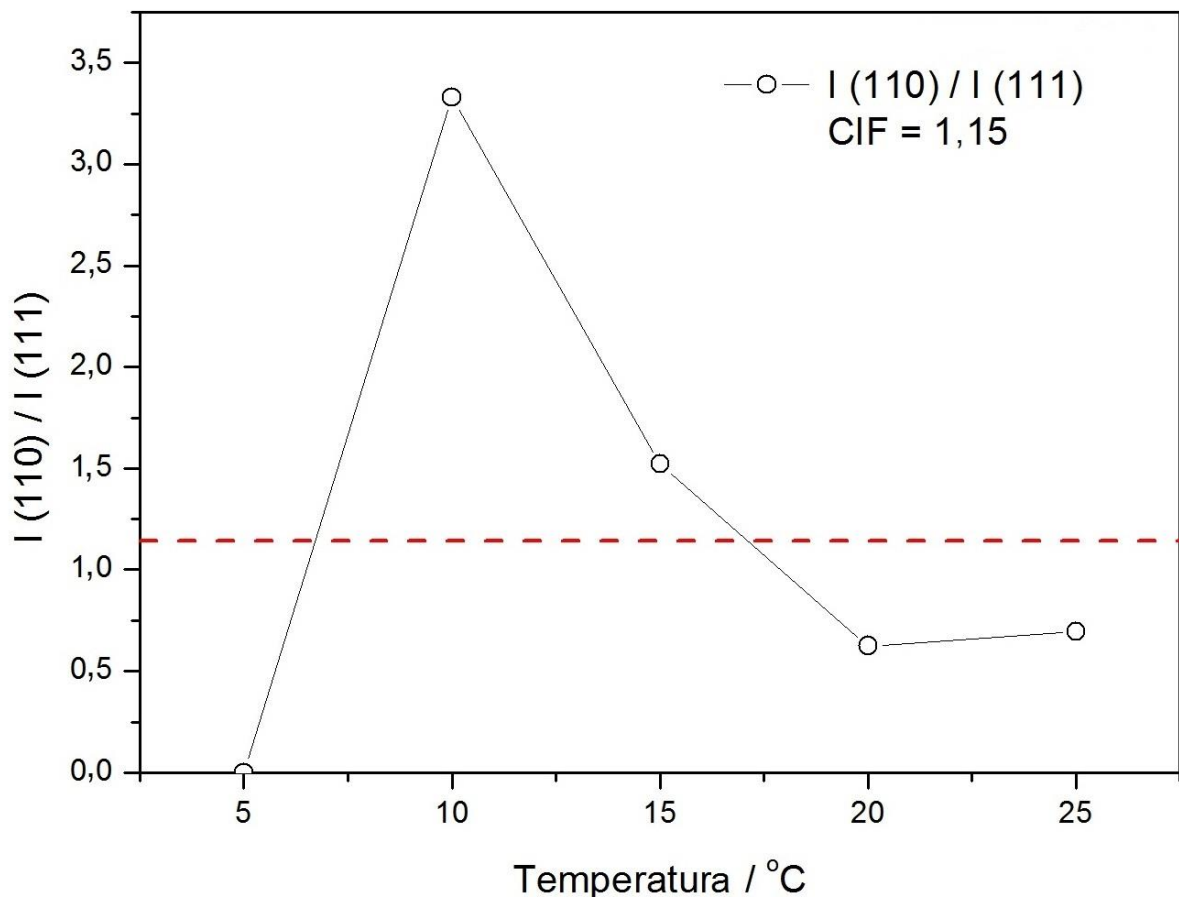


Fonte: Do autor

Para 5 °C somente (hkl) (111) pode ser observada nos difratogramas. Quando a temperatura de deposição aumenta para 10 °C aparece o pico correspondente à reflexão (110) em  $2\theta = 59,19^\circ$ . A razão da intensidade relativa da reflexão (110) e a reflexão (111) foi calculada e apresentada na Figura 3.4. É interessante notar que a relação de intensidade  $I(110)/I(111)$  muda como função da temperatura de eletrodeposição. Obviamente a 5 °C a relação de intensidade relativa entre os planos cristalinos (hkl) (110) e (111) é zero. Para os filmes depositados a 10 °C acontece um apreciável aumento da razão de intensidade entre os planos (110) e (111) indicando que a orientação preferencial no plano (110) nesta condição é mais forte (WANG, YAQIN; TANG; ZHANG, 2015). Também é observada a diminuição da intensidade do plano (111) o que pudesse estar ocasionado com um aumento da densidade atômica planar do plano (110) à custa do plano (111). A diminuição de a densidade atômica planar pode criar vacâncias no plano e conseqüentemente um aumento da energia de superfície, assim como da concentração e mobilidade dos portadores. Isto levaria à melhora

da condutividade e da resposta eletroquímica do material. Melhoras em diferentes propriedades com a variação da razão de intensidade entre diferentes planos têm sido reportados por outros autores (CHAYASOMBAT *et al.*, 2015; KUMAR; KUMAR; ABHYANKAR, 2015; WANG, YAQIN; TANG; ZHANG, 2015). Além disso, apenas os filmes de Ni(OH)<sub>2</sub> obtidos a 10 e 15 °C exibiram I(110)/I(111) superiores ao valor padrão CIF= 1,15 (Crystallographic Information File) representados pela linha vermelha na Figura 3.4, confirmando o crescimento preferencial. A partir de 10 °C a relação de intensidades diminui até 20 °C, sendo insignificante a variação de 20 °C para 25 °C.

**Figura 3.4- Relação de intensidade relativa entre os planos (110) e (111) como uma função da temperatura de eletrodeposição**

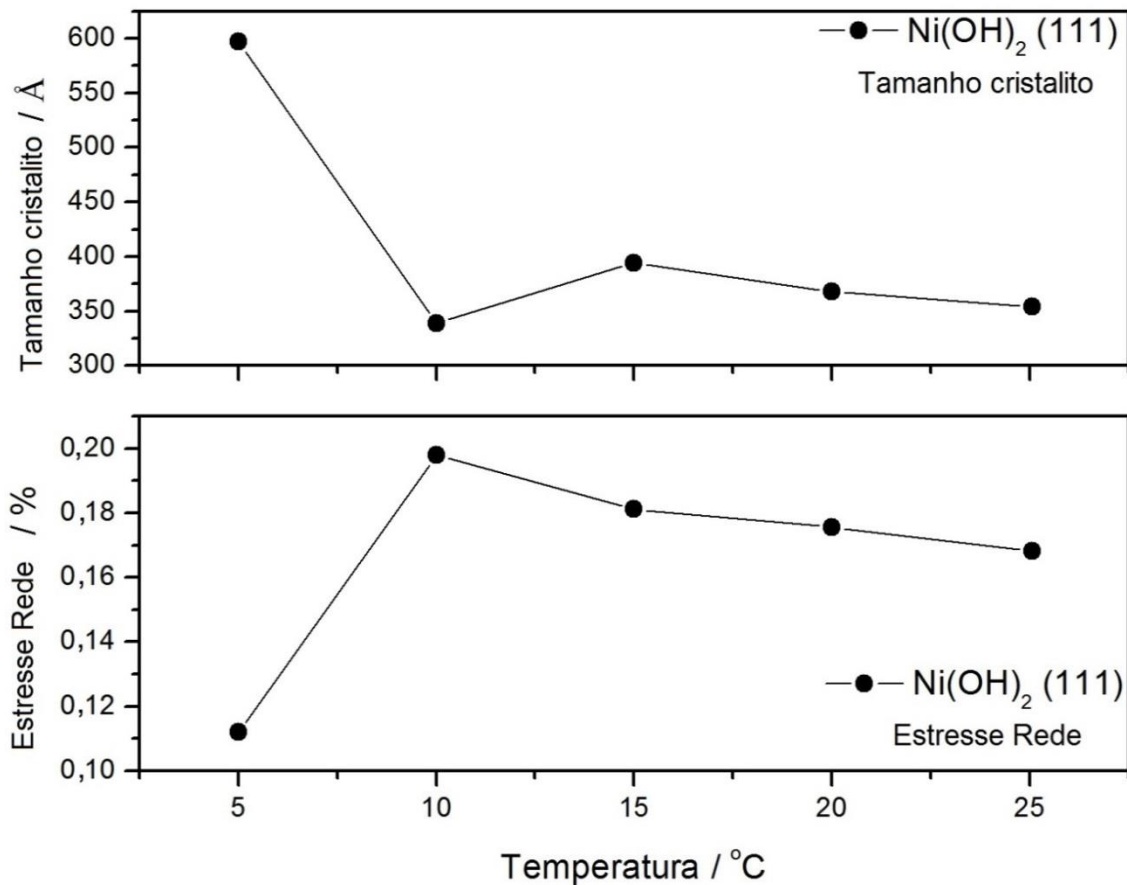


Fonte: Do autor

O estresse de rede e o tamanho do cristalito são parâmetros estruturais que influenciam diretamente a propriedades dos filmes. Para estimar estes parâmetros foi selecionado o plano (111) por estar presente em todas as amostras estudadas. Os cálculos foram realizados de acordo ao procedimento descrito no Capítulo 2. A Figura 3.5 apresenta a dependência do

estresse de rede e o tamanho de cristalito com a temperatura de eletrodeposição para o plano (111).

**Figura 3.5- Tamanho de cristalito e estresse de rede a partir do plano (111) como uma função da temperatura**



Fonte: Do autor

Em geral é possível observar um decréscimo no tamanho de cristalito e um aumento do estresse quando a temperatura aumenta. Uma variação abrupta dos dois parâmetros pode observar-se de 5 °C para 10 °C. Tal variação está relacionado ao plano (110) o qual não é detectado previamente na amostra depositada a 5 °C como observado na Figura 3.3. Menor tamanho de cristalito e maior estresse de rede foram obtidos a 10 °C e tal ajuste estrutural pode modular as propriedades eletroquímicas dos filmes. Ademais, esta evidência é fortemente suportada pela maior I(110) /I(111) observado na Figura 3.4. Uma vez que I(110)/I(111) decresce suavemente desde 10 °C até 25 °C, o estresse da rede e o tamanho do cristalito seguem a mesma tendência na faixa de temperaturas. Resultados similares têm sido obtidos em outros trabalhos (FREITAS *et al.*, 2016; FREITAS; JUSTO; PEREIRA, 2013;

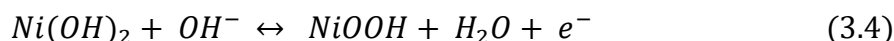
FREITAS; SANTANNA; PEREIRA, 2014) onde foram observados que os procedimentos de sínteses influenciam fortemente nas propriedades eletrônicas e estruturais dos materiais relacionados. Em geral, um decrescimento no tamanho do cristalito leva a um incremento nos valores de estresse, características favoráveis para diferentes aplicações.

Na sequência serão apresentados e discutidos os resultados relacionados à caracterização eletroquímica dos filmes de Ni(OH)<sub>2</sub> sintetizados nas diferentes temperatura, com o objetivo de estudar o desempenho do material e relacionar sua resposta com as características microestruturais que eles apresentam e que foram discutidas neste epígrafe.

### **3.3. Caracterização Eletroquímica dos filmes de Ni(OH)<sub>2</sub>**

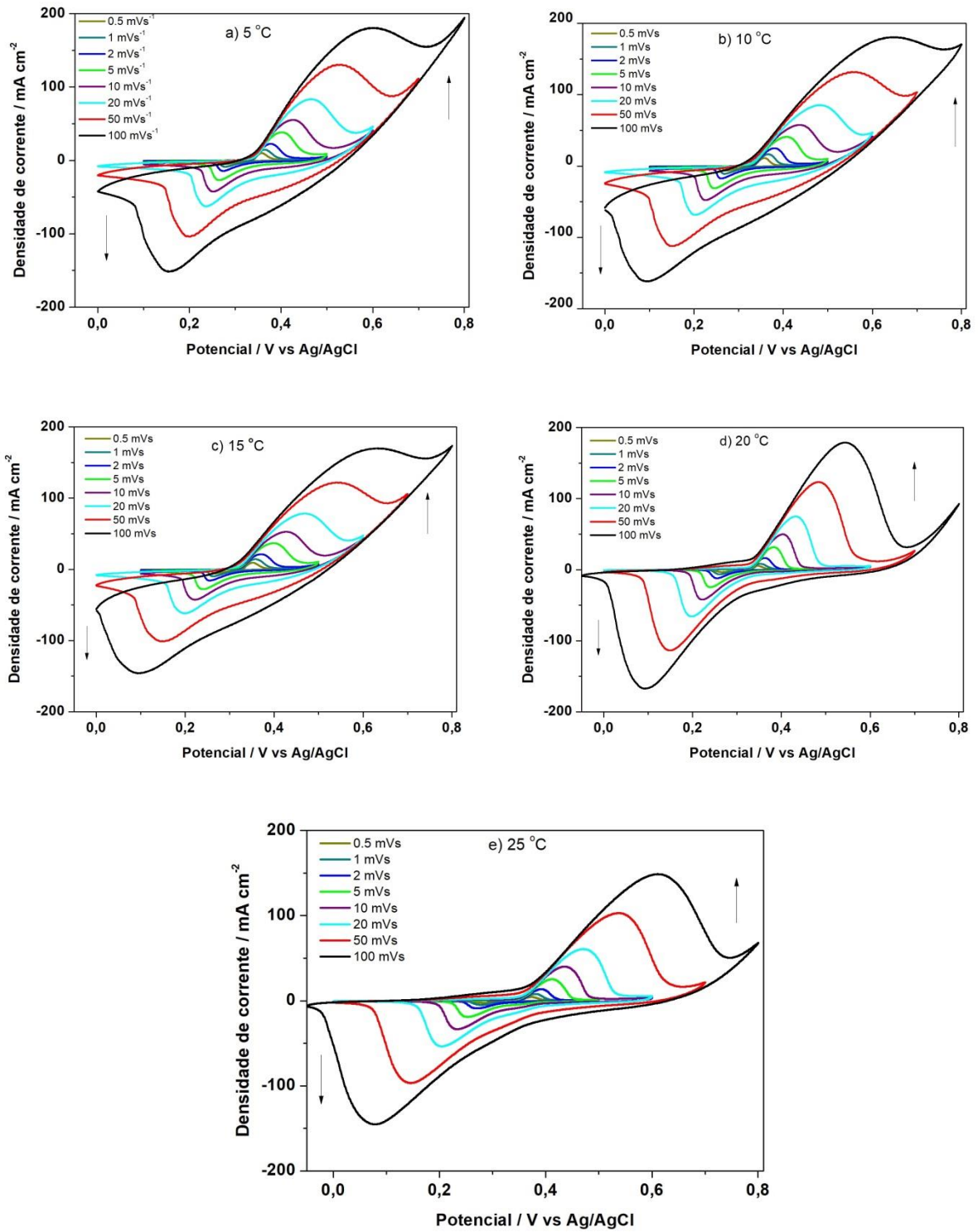
Inicialmente as amostras depositadas a diferentes temperaturas, foram caracterizadas usando Voltametria Cíclica (VC). Para isso foram realizados os voltamogramas a diferentes velocidades de varredura entre 0,5 e 100 mV s<sup>-1</sup>, na faixa de potencial de 0,0 a 0,8 V, usando KOH 1,0 mol L<sup>-1</sup> como eletrólito. Os resultados destas medidas podem ser observados na Figura 3.6.

Durante a varredura anódica e catódica, é observado à formação de um par de picos os quais correspondem à reação redox representada na Equação 3.4 (ZHANG, HAITAO *et al.*, 2013). Os picos apresentam simetria e formas similares para todas as velocidades de varredura. Isto sugere reversibilidade na reação redox. Conforme aumenta a velocidade de varredura, a densidade de corrente se incrementa, de modo similar que a separação dos picos redox. Em diagnóstico de reversibilidade realizado a partir dos diferentes elementos da VC (não apresentado), foi determinado que a reação redox do Ni(OH)<sub>2</sub> é uma reação quase reversível. Este comportamento se deve a limitações da difusão de íons para satisfazer a neutralização eletrônica durante a reação redox e consequente ao aumento da polarização dos eletrodos a velocidades maiores.



O pico anódico é devido à oxidação da fase β-Ni(OH)<sub>2</sub> para formar o NiOOH, e o correspondente pico catódico ao processo inverso de formação do β-Ni(OH)<sub>2</sub> a partir do NiOOH.

Figure 3.6- Curvas de VC dos filmes de hidróxido de níquel depositados a diferentes temperaturas: 5 °C (a), 10 °C (b), 15 °C (c), 20 °C (d), 25 °C (e)

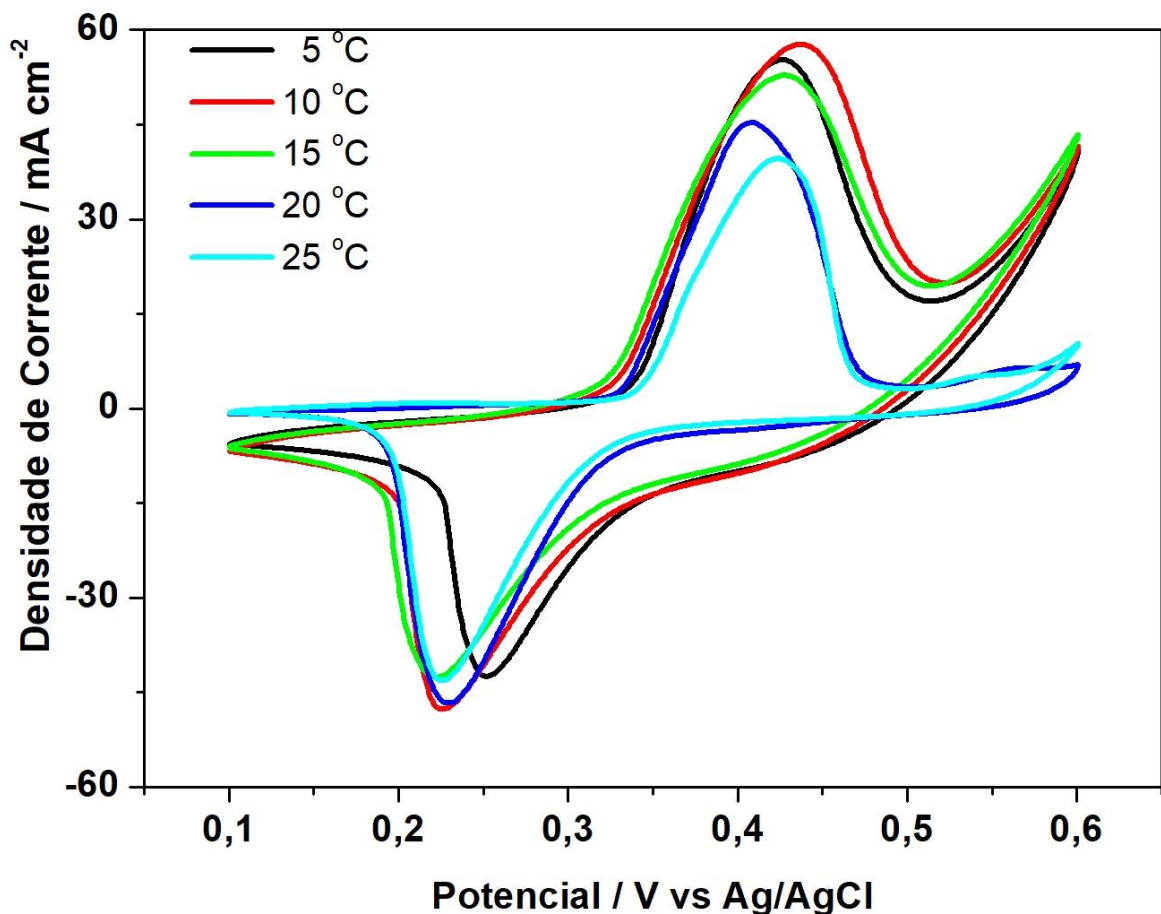


Fonte: Do autor



A Figura 3.7 mostra as curvas de VC a  $10 \text{ mV s}^{-1}$  dos filmes obtidos a diferentes temperaturas. A área da curva corresponde à carga acumulada pelo material. Como é observado dos voltamogramas, a área baixo a curva para as amostras depositadas a 5, 10 e  $15 \text{ }^\circ\text{C}$  é maior que a correspondente à temperaturas de 20 e  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ . Este fato indica que uma maior área de material ativo está envolvido na reação eletroquímica. Resulta também interessante que a forma e posição dos picos redox variam para as diferentes condições de obtenção. Este fato pode estar relacionado com diferenças na polarização do eletrodo nos testes de VC, dado que a polarização encontra-se diretamente relacionada à composição e morfologia do material.

**Figura 3.7 - Curvas de VC a  $10 \text{ mV s}^{-1}$  dos filmes de  $\text{Ni(OH)}_2$  depositados a diferentes temperaturas**

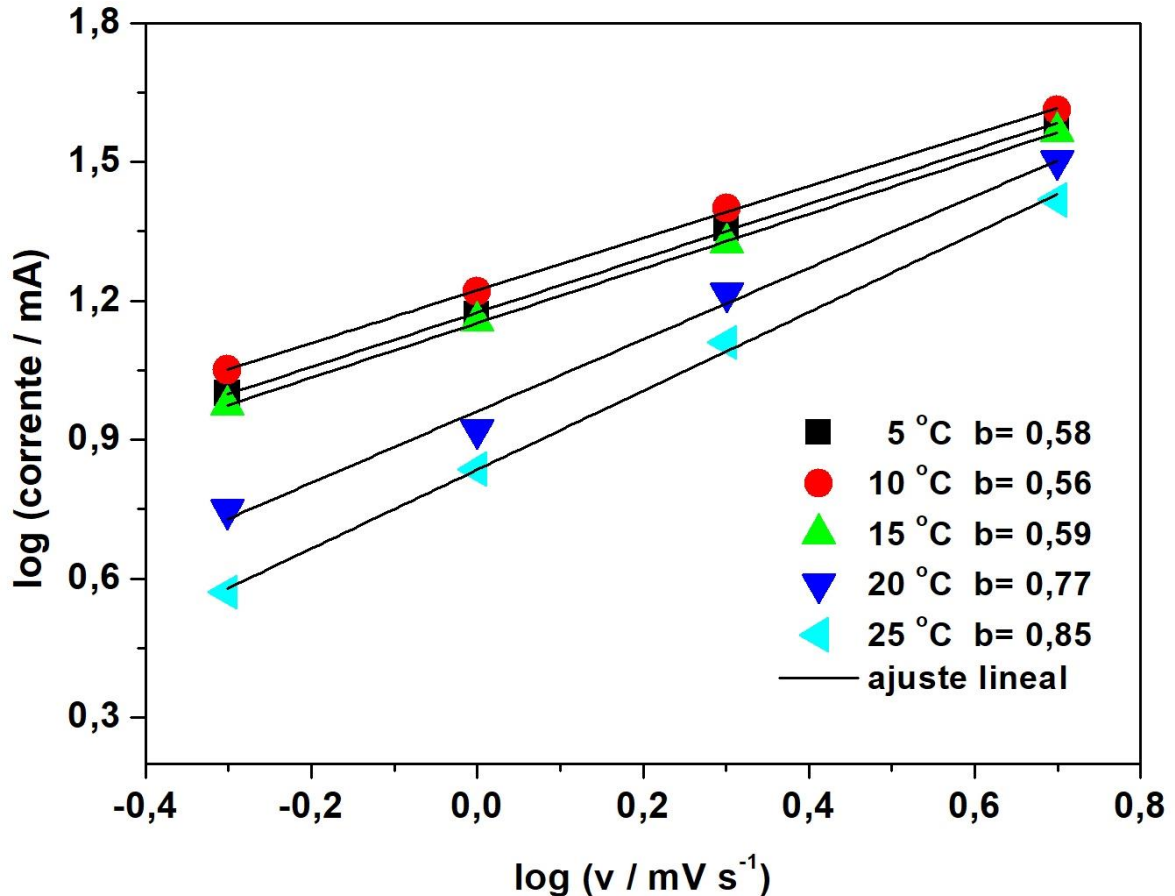


Fonte: Do autor

Os valores de capacitância específica a partir das curvas de VC a  $10 \text{ mV s}^{-1}$  foram calculados por médio da Equação 2.4. Os valores encontrados foram 2064, 2490, 2207, 1416 e  $1342 \text{ Fg}^{-1}$  a 5, 10, 15, 20 e  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ , respectivamente. Estes resultados estão relacionados com as microestruturas dos filmes apresentadas na Figura 3.2. Como já foram mostrados, os filmes obtidos a menores temperaturas mostram uma disposição mais homogênea do material eletrodepositado o qual pode favorecer um melhor desempenho eletroquímico.

A área da curva de VC representa o total de carga armazenada desde processos faradáicos e não faradáicos (SATHIYA *et al.*, 2011). A resposta de corrente segue a lei de potência expressada na Equação 1.1 (BREZESINSKI *et al.*, 2009, 2010; SATHIYA *et al.*, 2011; YAN *et al.*, 2012). A partir desta equação, é determinado o parâmetro “*b*” que diz sobre os mecanismos de armazenamento no material. Os valores de corrente no potencial do pico anódico foram plotados como uma função da velocidade de varredura, sendo que o valor de *b* foi extraído da inclinação da reta, como representado na Figura 3.8.

**Figura 3.8-** Gráfico de  $\log i_{pa}$  vs  $\log v$  dos filmes de  $\text{Ni(OH)}_2$  depositados a diferentes temperaturas representando o ajuste linear de cuja inclinação é calculado o parâmetro *b*



Fonte: Do autor

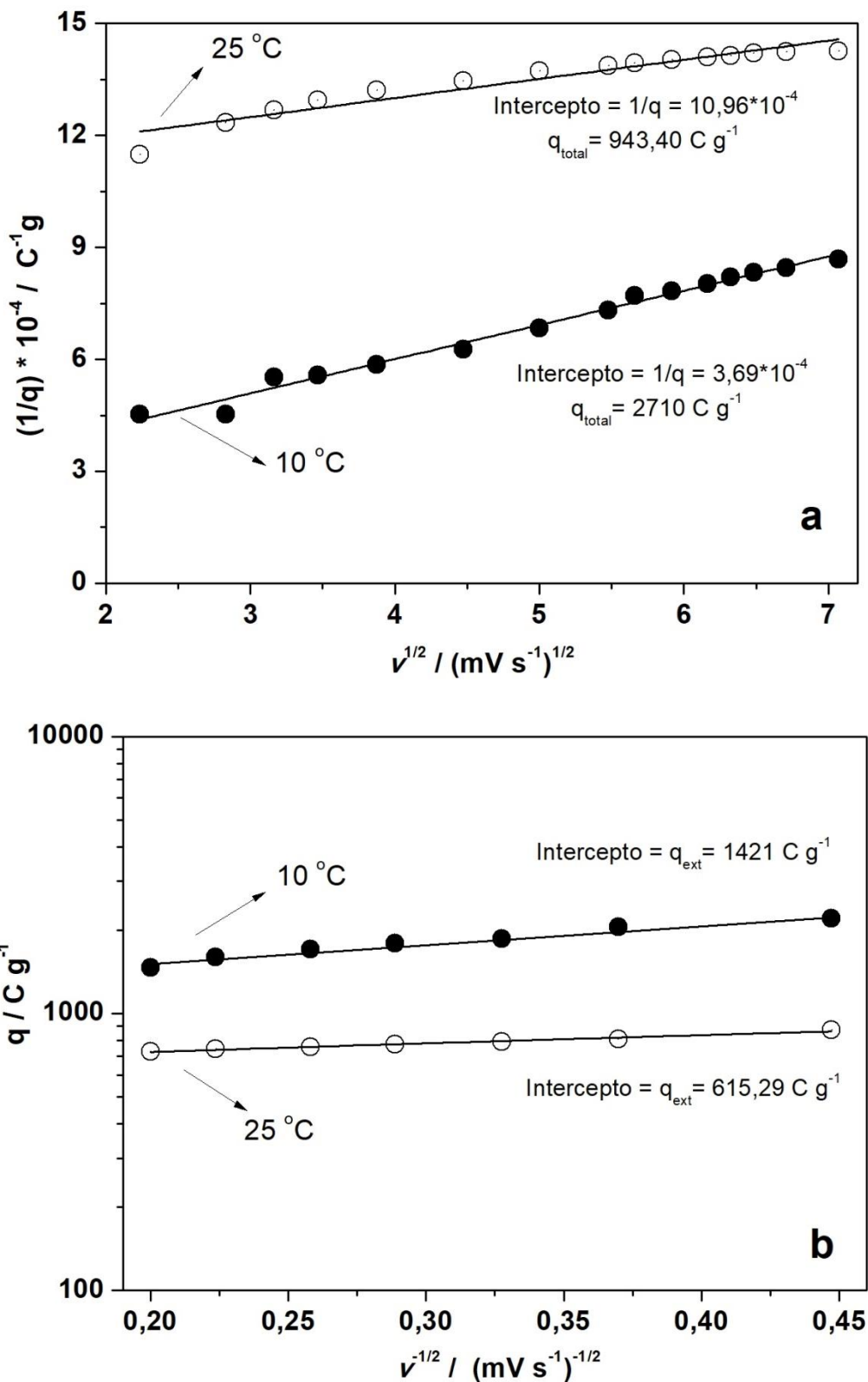
Dos resultados tem-se que no potencial do pico anódico ( $E_{pa}$ ) para os filmes depositados a 5, 10 e 15 °C o valor de  $b$  foi de 0,58; 0,56 e 0,59 respectivamente. Isto indica que a contribuição predominante ao armazenamento é proveniente de processos de intercalação de íons. Já nos filmes a 20 e 25 °C o valor de  $b$  foi 0,77 e 0,85 mais perto de 1, o que sugere uma maior contribuição capacitiva. Como tem sido referido por outros autores, a reação redox do hidróxido de níquel é um processo dominado por difusão (AUGUSTYN; SIMON; DUNN, 2014). Dos resultados obtidos neste trabalho, pode observar-se que nas condições de obtenção reportadas, o mecanismo de armazenamento não é puramente difusivo, tendo uma contribuição capacitiva. De forma geral, pode observar-se que a carga armazenada no material nas diferentes condições de deposição é uma mistura de contribuições, sendo que para as amostras depositadas a 20 e 25 °C predomina a contribuição capacitiva.

A carga voltamétrica é dependente da velocidade de varredura, sendo que para elevadas velocidades de varredura só aquelas áreas mais expostas participam da reação, pelo contrario, para baixas velocidades de varredura, a reação tem um maior tempo para acontecer. Isto permite que tanto as superfícies mais acessíveis como aquelas de menos acesso possam participar da reação de oxidação-redução. Analisando a dependência da carga com a velocidade de varredura é possível separar as diferentes contribuições à carga total voltamétrica, assim como estudar os mecanismos pelos quais a mesma é estabelecida. Para realizar esta discriminação, foi usado o procedimento desenvolvido por Trasatti et al (TRASATTI; FREGONARA; ARDIZZONE, 1990) cuja fundamentação e equações se encontram no Capítulo 1.

Na Figura 3.9 a-b, é mostrado a dependência da carga armazenada com a velocidade de varredura dos filmes a 10 e 25 °C, devido a que essas foram as condições onde maior e menor valores de capacitância foram obtidos e são representativas dos dois comportamentos observados nas curvas de VC.

O total da carga determinado para a amostra depositada a 25 °C foi 943,4 C g<sup>-1</sup> e a carga correspondente à superfície mais acessível foi 615,29 C g<sup>-1</sup>, representando o 65 % da carga total acumulada. Por meio da diferença destes valores pode ser calculada a carga correspondente às superfícies menos acessíveis e a mesma foi 328,11 C g<sup>-1</sup>. Por sua vez, a amostra depositada a 10 °C, mostrou um total de carga acumulada de 2710 C g<sup>-1</sup>, sendo que aquela originada nas áreas mais acessíveis foi 1421 C g<sup>-1</sup> que representa o 52 % do total, e a proveniente das superfícies de menos acesso pelos íons do eletrólito foi de 1289 C g<sup>-1</sup>, representando o 48 %.

Figura 3.9- Dependência da carga com a velocidade de varredura para as amostras de Ni(OH)<sub>2</sub> a 10 °C e 25 °C (a) comportamento de  $1/q$  em função de  $v^{1/2}$ . (b) relação entre  $q$  e  $1/v^{1/2}$



Fonte: Do autor

Na Tabela 3.1 são mostrados os resultados dos cálculos da carga total ( $Q_t$ ), carga exterior ( $Q_o$ ) e carga interior ( $Q_i$ ) para todas as temperaturas de deposição. Nesta tabela observa-se que as amostras depositadas a 5 e 15 °C seguem um comportamento semelhante ao explicado para a amostra depositada a 10 °C. No caso da amostra depositada a 20 °C se observa que as contribuições das superfícies mais expostas e as menos expostas é aproximadamente o mesmo.

**Tabela 3.1- Cálculo de carga armazenada e as contribuições para os filmes de Ni(OH)<sub>2</sub> depositados a diferentes temperaturas**

<b>Temperatura Deposição (°C)</b>	<b><math>Q_t</math> (Cg<sup>-1</sup>)</b>	<b><math>Q_o</math> (Cg<sup>-1</sup>)</b>	<b><math>Q_i</math> (Cg<sup>-1</sup>)</b>
<b>5</b>	2183	819	1364
<b>10</b>	2710	1421	1289
<b>15</b>	2401	1273	1128
<b>20</b>	989	479	510
<b>25</b>	944	615	328

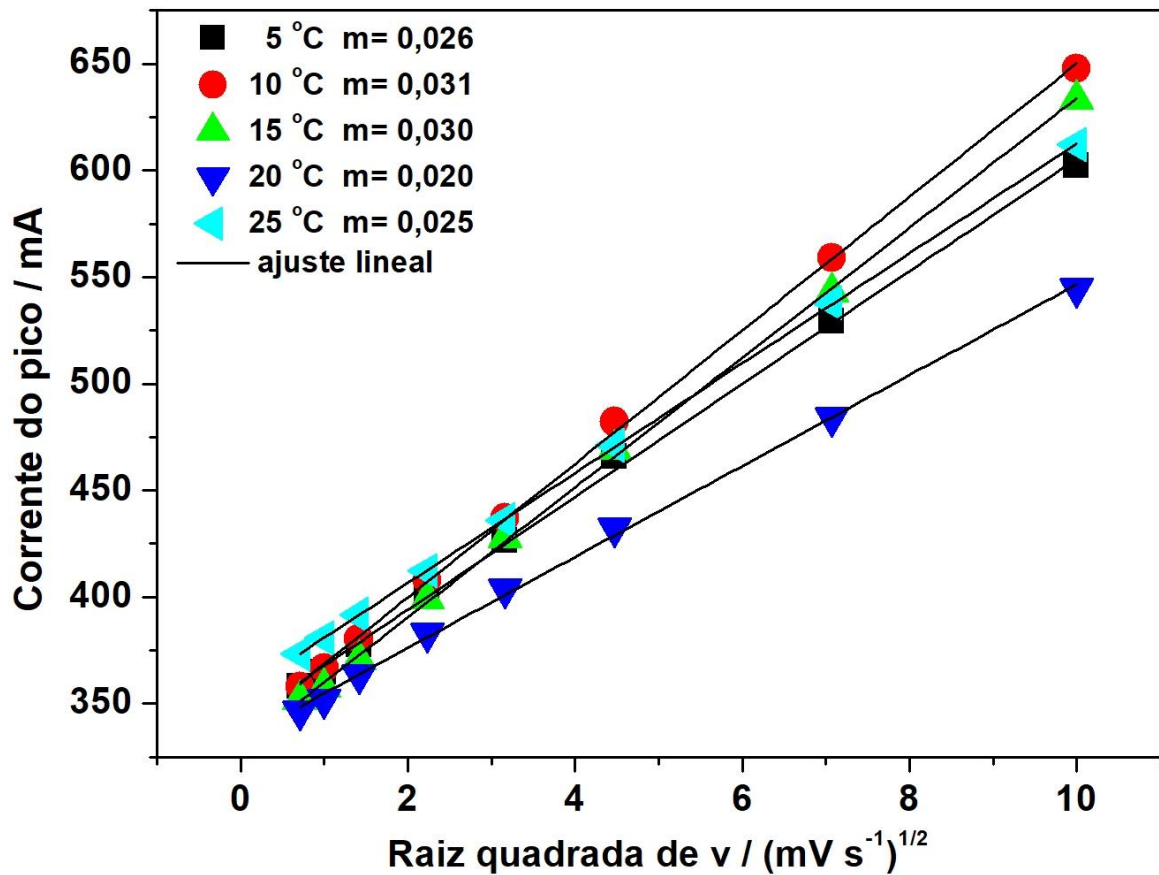
Estes resultados mostram que nos filmes obtidos a temperaturas menores, tanto as superfícies de mais fácil acesso, como aquelas de mais difícil acesso pelos íons do eletrólito, participam dos processos de armazenamento de cargas. Sendo que os processos de difusão são favorecidos neste tipo de microestrutura como foi determinado a partir do parâmetro  $b$ . Porém existe uma contribuição significativa desde processos capacitivos ou de superfície. Já para os filmes a 25 °C, quase toda a carga provém das superfícies mais acessíveis, sugerindo que os processos de difusão de íons se encontram dificultados nas áreas mais internas do material. Como observado das micrografias, os filmes depositados nesta temperatura, são compostos de duas morfologias, uma mais expandida em forma de copos de neve que sugere uma maior área de superfície, e a outra formando placas alongadas dispostas em forma mais compacta, sugerindo menor acessibilidade dos íons na estrutura.

Para obter mais informação a respeito do processo e como ocorre este, foi estimado o coeficiente de difusão de íons. O coeficiente de difusão de íons é avaliado da inclinação do gráfico de  $i_p$  vs  $v^{1/2}$ . Em condições de difusão semi- infinita, a corrente do pico,  $i_p$ , na curva de VC, pode ser expressa através da equação de Sevcik (BREZESINSKI *et al.*, 2009; LINDSTRÖM *et al.*, 1997):

$$i_p = 2,65 \times 10^5 \times n^{3/2} A D_o^{1/2} C_o v^{1/2} \quad (3.5)$$

onde  $n$  é o número de elétrons transferidos,  $A$  é a área de superfície do eletrodo,  $D_o$  é o coeficiente de difusão,  $C_o$  é a concentração de íons e  $v$  a velocidade de varredura. Tendo em conta a equação de Sevcik (BREZESINSKI *et al.*, 2009; LINDSTRÖM *et al.*, 1997), o coeficiente de difusão de íons pode ser estimado da inclinação da curva  $i_p$  versus  $v^{1/2}$ , sendo que a inclinação depende de  $D_o$  de acordo com a Equação 3.5.

Figura 3.10- Gráfico de corrente de pico anódico ( $i_p$ ) vs Raiz quadrada da velocidade de varredura ( $v^{1/2}$ )



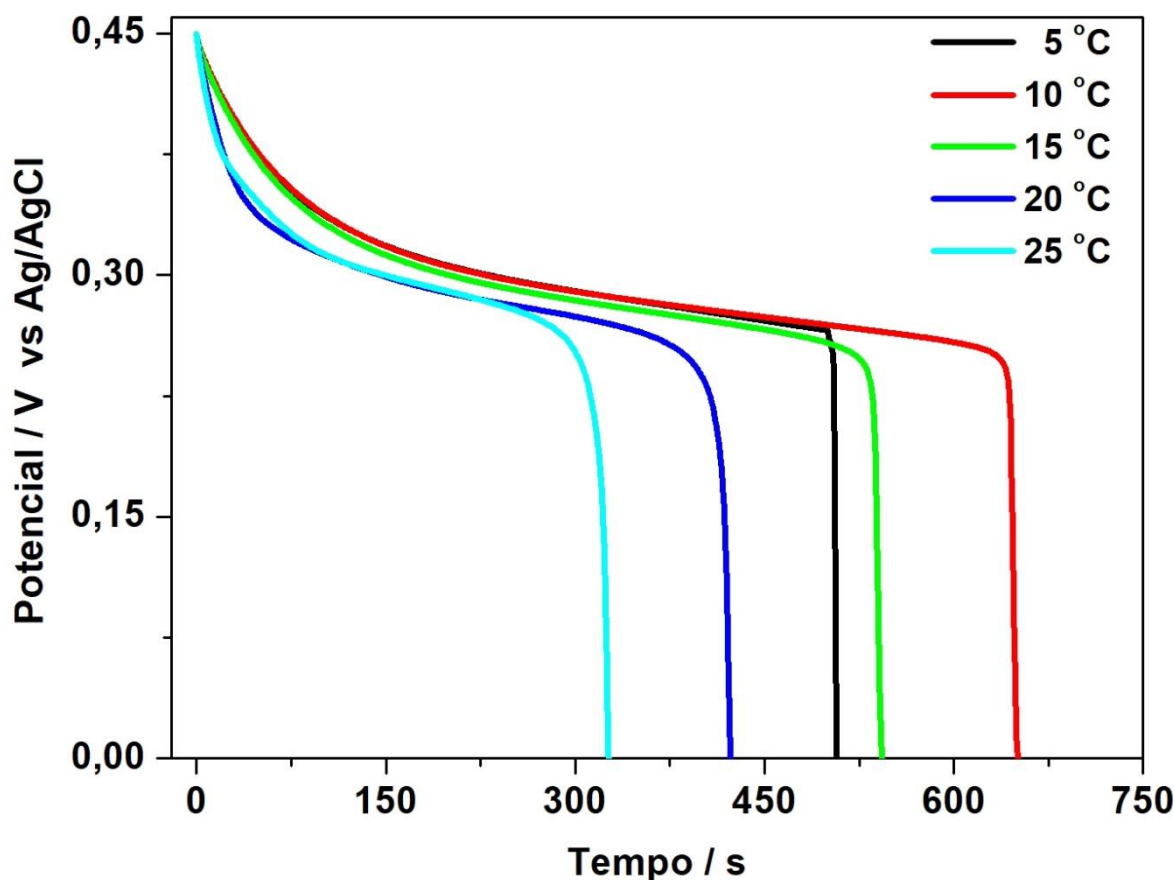
Fonte: Do autor

A Figura 3.10 mostra o gráfico da corrente de pico anódico ( $i_p$ ) versus raiz quadrada de velocidade de varredura ( $v^{1/2}$ ). As inclinações não seguem uma regularidade em função da temperatura, sendo que  $D_{10\text{ °C}} > D_{15\text{ °C}} > D_{5\text{ °C}} > D_{25\text{ °C}} > D_{20\text{ °C}}$ . Com estes resultados, pode ser confirmado que nas amostras obtidas a 10 °C e 15 °C, há um aumento do coeficiente de difusão de íons, quando comparado com as outras condições de obtenção. Um coeficiente

de difusão maior significa melhor transporte iônico e maior velocidade de reação, o qual traz um decréscimo na polarização do eletrodo durante os processos de carga- descarga (KIANI; MOUSAVI; GHASEMI, 2010; WEIDNER; TIMMERMAN, 1994).

Os perfis de descarga das amostras depositadas a diferentes temperaturas foram obtidos na janela de potencial de 0,0- 0,45 V a diferentes densidades de corrente. Os mesmos podem ser observados na Figura 3.11. A partir destas curvas foram calculados os valores de capacitância por médio da Equação 2.5 do Capítulo 2. Os valores de capacitância calculados nas diferentes temperaturas de deposição para uma densidade de corrente de  $1 \text{ mA cm}^{-2}$  foram 2056, 2549, 2193, 1360 e 1318  $\text{F g}^{-1}$  para 5, 10, 15, 20 e 25 °C, respectivamente e estão em concordância com os obtidos a partir da VC.

**Figure 3.11- Curvas de descarga galvanostática na densidade de corrente de  $1 \text{ mA cm}^{-2}$  dos filmes de  $\text{Ni(OH)}_2$  depositados a diferentes temperaturas**



Fonte: Do autor



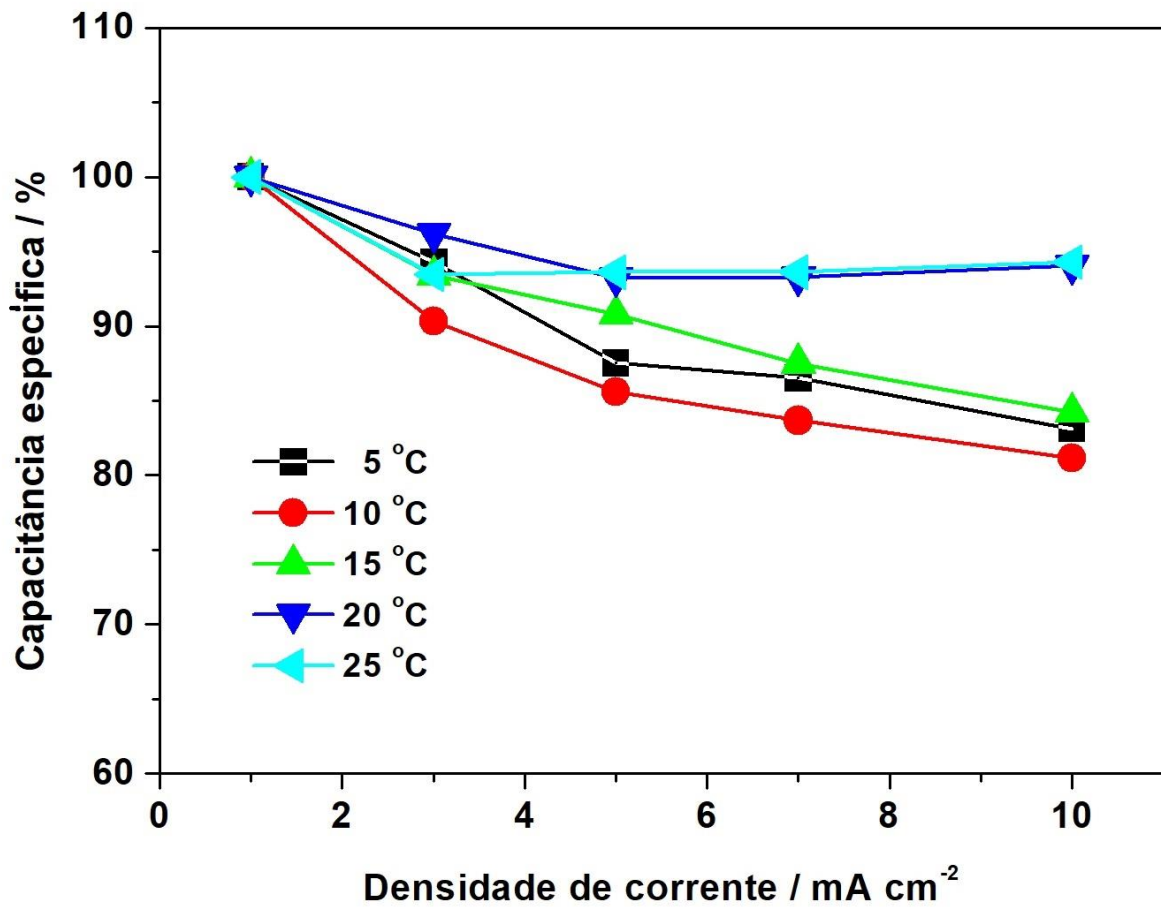
Como pode ser observado, são obtidos elevados valores de capacitância em todas as condições de deposição. Para as temperaturas de 5 °C, 10 °C e 15 °C são reportados os maiores valores de capacitância. Tomando como ponto de referencia este resultado, é possível interpretar que precisamente estes valores de temperatura resultam nas melhores condições para o processo de eletrodeposição neste material. São necessários outros estudos para poder estabelecer a afirmação anterior como uma conclusão deste trabalho. Como foi estudado dos mecanismos de armazenamento de energia, nos filmes obtidos nas temperaturas maiores (20 e 25 °C), existe uma exclusão de grande parte do material que não participa do processo de armazenamento de cargas, isto é, aquelas áreas de mais difícil acesso pelos íons do eletrólito o que pode resultar em um decréscimo nos valores de capacitância.

Os valores obtidos são comparáveis com outros reportados recentemente (LAKSHMI *et al.*, 2014; LI, ZIJIONG *et al.*, 2016; XIONG *et al.*, 2014), onde são usadas outras condições de obtenção como métodos, substratos, reagentes de partida, entre outros. Por exemplo, V. Lakshmi et al (LAKSHMI *et al.*, 2014), obtêm o  $\beta$ - Ni(OH)<sub>2</sub> pelo método de precipitação química partindo de uma solução de Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O. Nesse trabalho os autores reportam valores de capacitância de 1150 F g<sup>-1</sup>. Por sua vez, no trabalho de Xunhui Xiong et al (XIONG *et al.*, 2014), é reportado a obtenção do Ni(OH)<sub>2</sub> crescido diretamente numa esponja de Ni usando um método químico. A esponja de níquel foi usada como fonte de íons níquel e foram reportados valores de capacitância de 2384 Fg<sup>-1</sup>. Zijiong Li et al (SEGALINI *et al.*, 2010) sintetizam o compósito Ni(OH)<sub>2</sub>/GO pelo método hidrotermal, e reportam 1866,2 Fg<sup>-1</sup>. Jalil Tizfahm et al (TIZFAHM *et al.*, 2014) sintetizaram o Ni(OH)<sub>2</sub> com forma de nanosferas, usando o método de eletrodeposição. As nanosferas preparadas apresentaram capacitância específica de 754,5 F g<sup>-1</sup> na velocidade de varredura de 5 mV s<sup>-1</sup> e uma retenção de sua capacidade inicial de 90,1 % após 1000 ciclos de carga- descarga na densidade de corrente de 2 A g<sup>-1</sup>. Estes exemplos confirmam a viabilidade do método e procedimento usado neste trabalho para a obtenção dos filmes de hidróxido de níquel, e a potencialidade deste material para sua aplicação em materiais para supercapacitores.

Na Figura 3.12 se mostram os valores de capacitância específica a diferentes densidades de corrente. Quando a densidade de corrente se incrementa, existe pouca variação nos valores de capacitância, indicando boa difusão de íons e transporte de elétrons a elevadas densidades de corrente. A retenção da capacitância foi maior que 80 % para todas as condições de obtenção.



Figura 3.12- Capacitância específica em função da densidade de corrente dos filmes de Ni(OH)<sub>2</sub> depositados a diferentes temperaturas



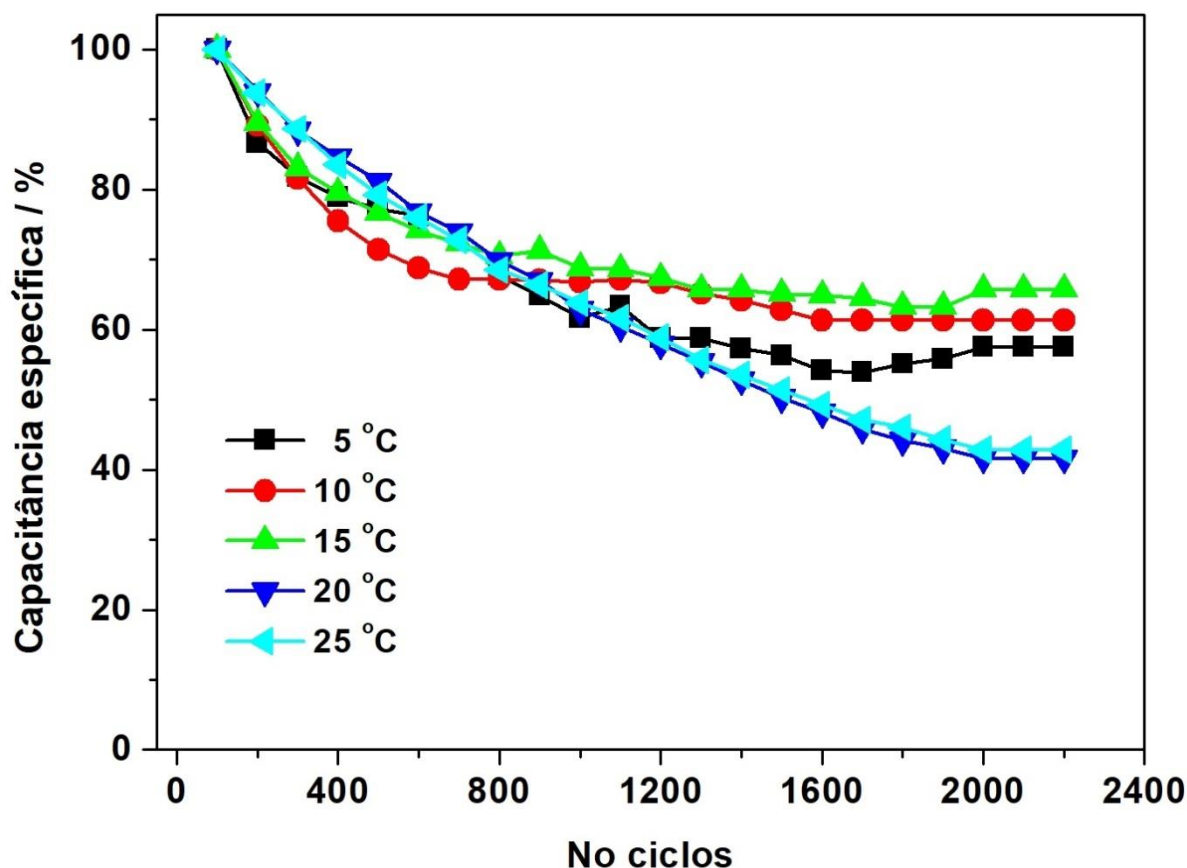
Fonte: Do autor

A estabilidade cíclica do material é um parâmetro de grande importância levado em consideração para as futuras aplicações do material. O desempenho cíclico dos eletrodos foi medido por carga-descarga galvanostática à densidade de corrente de 7,0 mA cm<sup>-2</sup> durante 2200 ciclos e pode ser observado na Figura 3.13.

Nos filmes depositados a 20 °C e 25 °C se observou um decréscimo contínuo da capacitância tendo uma retenção de aproximadamente 45 % para as duas condições de deposição. Já os filmes depositados a 5 °C mostraram uma retenção de 57 %. Os filmes depositados a 10 °C e 15 °C tiveram um comportamento um pouco diferente das outras condições de deposição, sendo que para estes filmes, nos primeiros 500 ciclos de carga-descarga observou-se um decréscimo gradual da capacitância perdendo aproximadamente 30 % da capacitância inicial. A partir dos 500 ciclos, o material nas duas condições, ficou estável até completar os 2200 ciclos de CD. Nesta última etapa a retenção foi de aproximadamente 90 %. Os elevados valores de capacitância e a melhor estabilidade dos

filmes nestas condições provavelmente encontram-se relacionados à sua estrutura e morfologia. Como foi observado das imagens de MEV, os filmes tem uma microestrutura bem organizada, composta de pequenas esferas que proporcionam uma elevada área de superfície, rápida e eficiente difusão de íons do eletrólito no material ativo e bom transporte de elétrons nos filmes de Ni(OH)<sub>2</sub>.

**Figura 3.13- Desempenho cíclico dos filmes de Ni(OH)<sub>2</sub> a diferentes temperaturas (carga- descarga galvanostática realizada a 7 mA cm<sup>-2</sup>)**

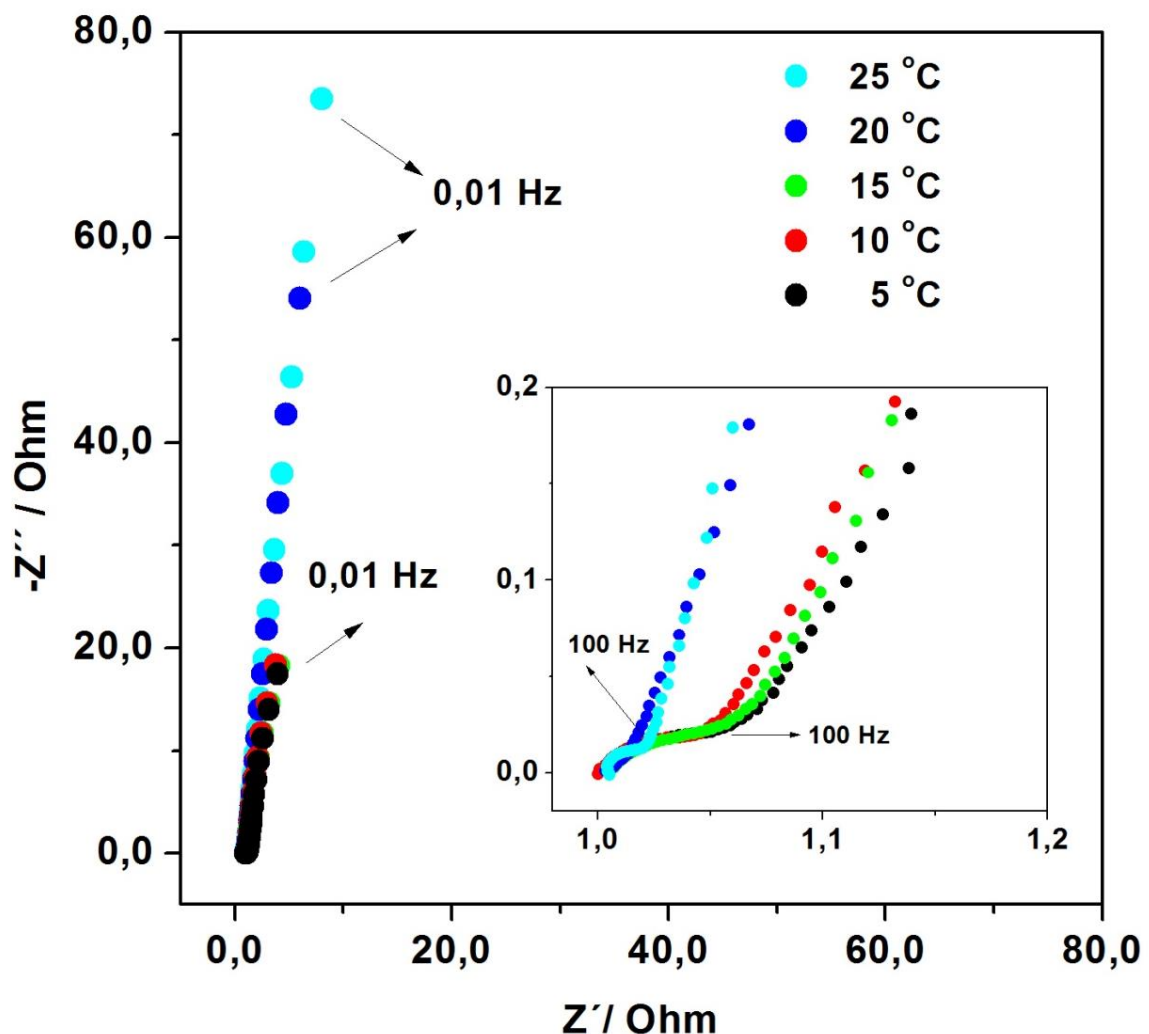


Fonte: Do autor

A EIE como já foi dito anteriormente, é muito útil na caracterização eletroquímica, permitindo estudar os diferentes comportamentos dos materiais associados com sua resistência e capacitância. Na Figura 3.14 encontrasse representado o plano complexo de impedância. Como pode observar-se o comportamento para todas as amostras é típico de supercapacitores (SEGALINI *et al.*, 2010). As respostas dos filmes nas diferentes regiões de frequência podem ser bem diferenciadas. Na região de altas frequências se observa a formação de um incipiente semicírculo correspondente ao comportamento resistivo e que se

relaciona com a resistência do bulk e a resistência interna do eletrodo. Já na região de frequências médias, a partir do semicírculo se observa uma linha com inclinação de aproximadamente  $45^\circ$  que se deve à resistência de Warburg. Este comportamento é típico de materiais onde os processos redox são dominados por difusão e a resistência aparece como consequência da penetração dos íons na estrutura. Na região de baixas frequências, para um comportamento capacitivo ideal, é de esperar uma linha com inclinação de  $90^\circ$ , porém, se observa um desvio deste comportamento, que de acordo com outros autores (SEGALINI *et al.*, 2010; TABERNA; SIMON; FAUVARQUE, 2003) corresponde à influência da rugosidade da amostra e à distribuição do tamanho dos poros no material.

**Figura 3.14- Plano de impedância complexa dos filmes de  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  depositados a diferentes temperaturas. O gráfico inserido corresponde à região de altas frequências e frequências médias**



Fonte: Do autor

O desvio do comportamento ideal é indicado pelo coeficiente  $\alpha$  e pode ser determinado da seguinte equação (SEGALINI *et al.*, 2010; TABERNA; SIMON; FAUVARQUE, 2003):

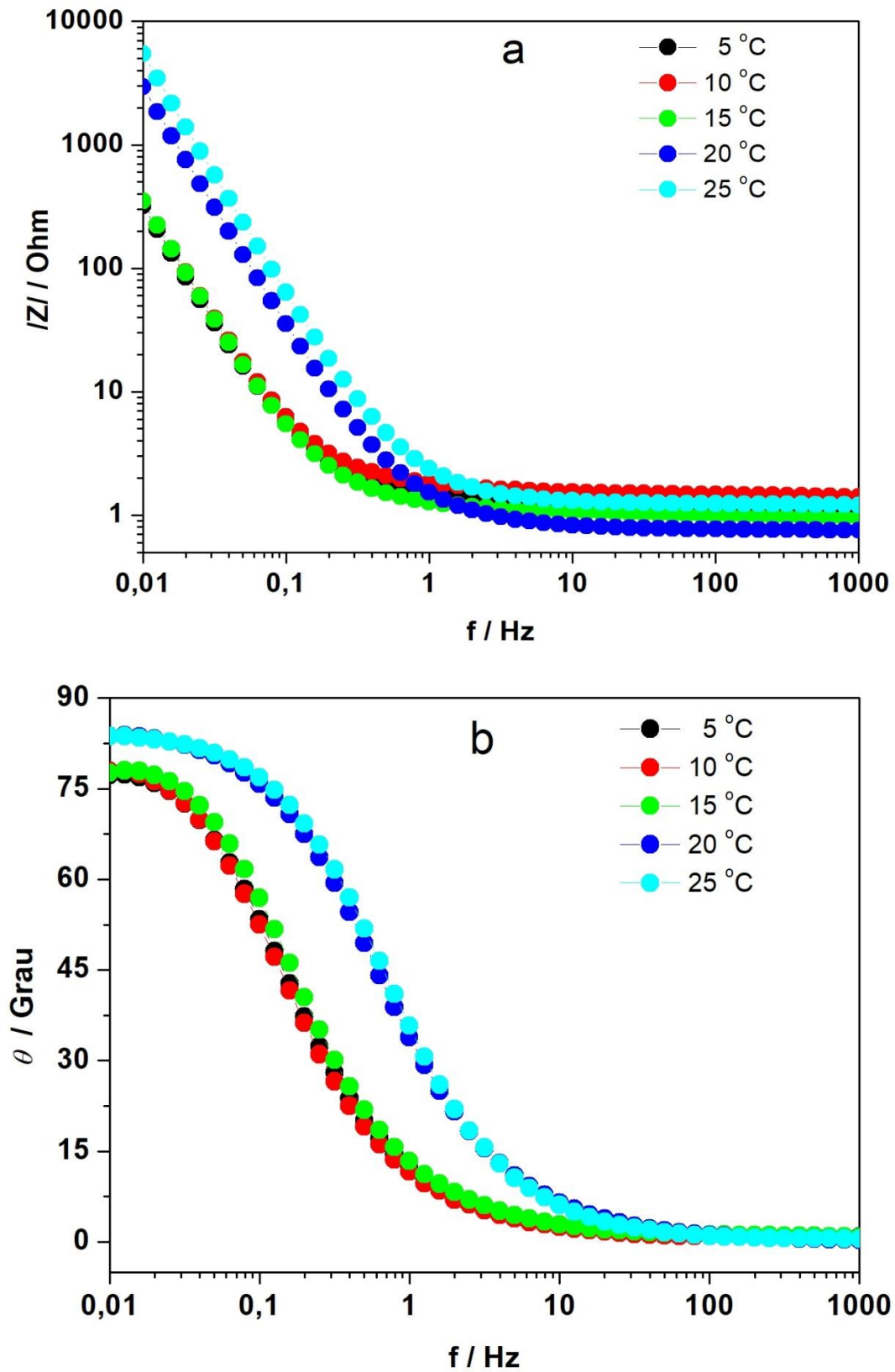
$$Z''(\omega) = \frac{1}{(jC\omega)^\alpha} \quad \text{com } 0 < \alpha < 1 \quad (3.6)$$

Este parâmetro é dependente do desvio induzido pela porosidade do eletrodo e o regime de difusão. Também é dependente das voltagens de polarização aplicado, indicando a absorção específica dos íons na interface em diferentes potenciais. O parâmetro  $\alpha$  pode ser obtido da inclinação no gráfico de  $\log(Z'')$  vs  $\log(f)$ . Os valores de  $\alpha$  calculados foram 0,80, 0,81, 0,82, 0,85 e 0,89 para 5 °C, 10 °C, 15 °C, 20 °C e 25 °C, respectivamente. Um menor desvio do comportamento ideal acontece para a amostra depositada a 25 °C, o qual está relacionado com o mecanismo de armazenamento de energia, que como foi determinado, tem maior contribuição de processos capacitivos ou de superfície. Já as amostras depositadas a mais baixas temperaturas (5 °C, 10 °C e 15 °C) apresentam maior desvio do comportamento ideal, tendo maior influência dos processos de difusão o que concorda com os valores do parâmetro  $b$ , que para estes filmes foi de aproximadamente 0,5.

A Figura 3.15a mostra o gráfico do módulo de impedância em função da frequência. Para as amostras depositadas a 20 e 25 °C, quando a frequência aumenta de 0,01 Hz até 10 Hz, a impedância tem uma queda de 5000  $\Omega$  até 1  $\Omega$ . Contudo, nas amostras depositadas a 5, 10 e 15 °C, a queda na magnitude é de 300  $\Omega$  até 0,4  $\Omega$ , na variação da frequência de 0,01 Hz até 0,4 Hz. Destas observações, podemos concluir que as amostras depositadas as mais baixas temperaturas, tem maior alcance capacitivo em termos de magnitude de impedância em função da frequência.

Na Figura 3.15 b encontra-se representado o ângulo de fase em função da frequência. Todas as amostras na frequência de 10 mHz apresentam ângulo de fase entre 78° e 84°. Estes valores podem ser considerados próximos do ângulo de fase para um comportamento capacitivo puro (90°). Com o aumento da frequência acontece uma queda do ângulo de fase até atingir valor mínimo a partir de 10 Hz, onde os eletrodos mostram comportamento resistivo.

Figura 3.15- (a) Magnitude de Bode  $|Z|$  e (b) ângulo de fase para os filmes de  $\text{Ni(OH)}_2$  depositados a diferentes temperaturas



Fonte: Do autor

Como foi dito no Capítulo 1, os dados de EIE são usados para calcular a parte real e imaginária da Capacitância Complexa por médio das Equações 1.9 e 1.10 no Capítulo 1. O estudo de Capacitância Complexa permite ter uma melhor perspectiva da resposta capacitiva do material na região das baixas frequências (LEYET *et al.*, 2017).

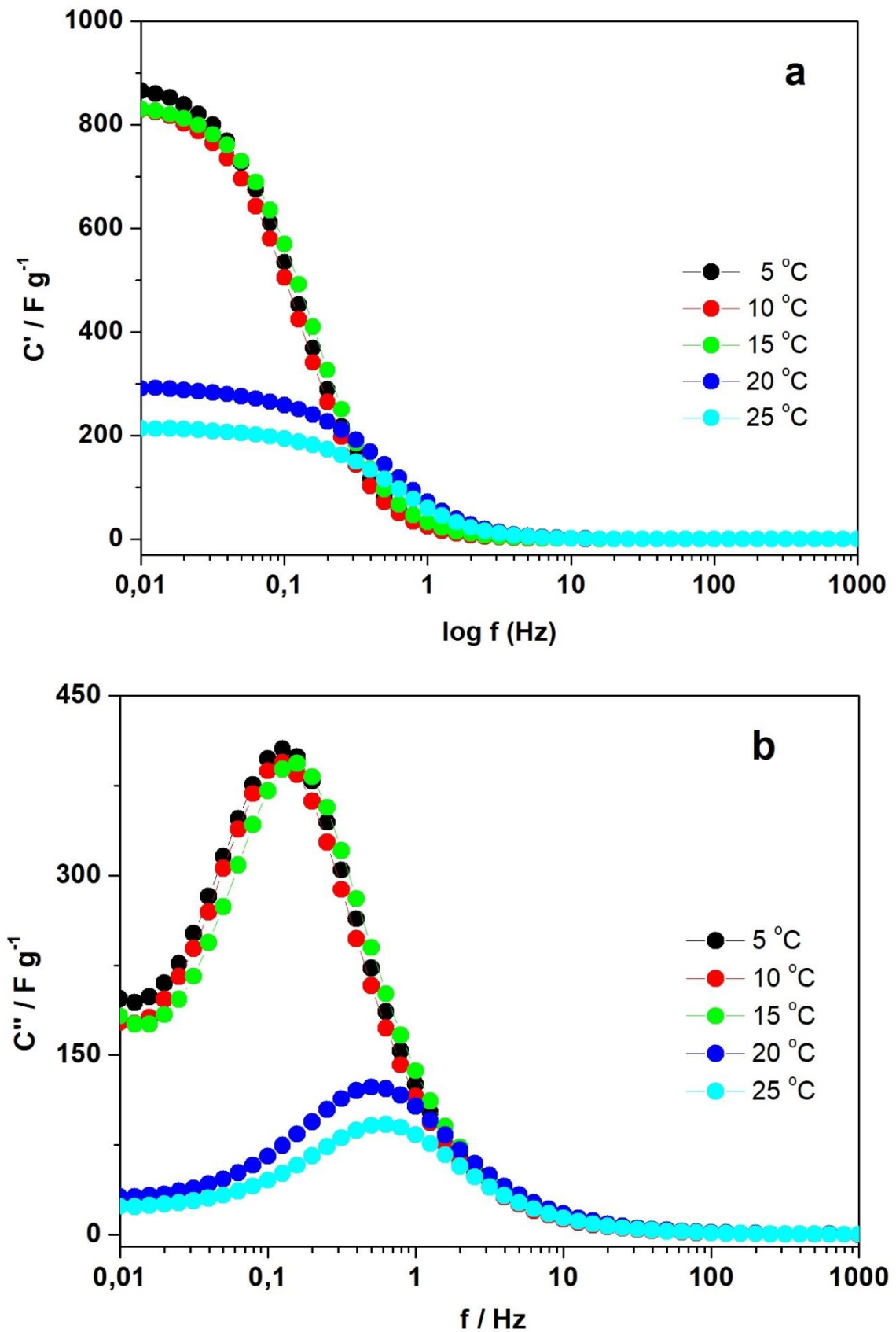
As Figuras 3.16(a, b) representam a variação da parte real e imaginária da capacitância com a frequência. Na Figura 3.16a pode apreciar-se que com a diminuição da frequência, para a região de 50 mHz-1Hz, há um aumento na parte real da capacitância  $C'(\omega)$  das amostras preparada a 5 °C, 10 °C e 15 °C, enquanto que para amostras preparadas a 20 °C e 25 °C esta diminuição é observada na região de 100 mHz-1Hz. Fora das regiões de frequência acima mencionadas, a parte real da capacitância permanece praticamente constante. Nestes tipos de materiais, espera-se um máximo da capacitância na região de baixa frequência, devido aos íons do eletrólito ter mais tempo para alcançar e penetrar no material de eletrodo. Os valores da capacitância foram determinados a partir da intercepção a baixa frequência e apresentados na Tabela 3.2. Da mesma forma que como calculado a partir de VC e CDG, os valores de capacitância mais altos foram encontrados nas amostras depositadas em 5, 10 e 15 °C.

**Tabela 3.2. Parâmetros eletroquímicos do Ni(OH)<sub>2</sub> calculados a partir da Capacitância Complexa**

<b>Temperatura Deposição (°C)</b>	<b>C (Fg<sup>-1</sup>)</b>	<b><math>\tau_0</math> (s)</b>
<b>5</b>	866,54	7,94
<b>10</b>	830,42	8,06
<b>15</b>	829,49	6,49
<b>20</b>	291,33	1,92
<b>25</b>	213,46	1,64

A variação de  $C''(\omega)$  com  $f$ , é mostrado na Figura 3.16b. A capacitância imaginária representa a energia dissipada irreversivelmente no sistema e encontrasse associada aos processos de relaxação durante o transporte de íons. A constante de tempo,  $\tau_0$ , é característica do sistema e é determinada para uma frequência ( $f_0$ ) onde  $\tau_0 = 1/f_0$ . A constante de tempo (Tabela 3.2) diminui quando a temperatura de deposição aumenta. Para a amostra depositada a 25 °C, é aproximadamente quatro vezes menor do que a amostra depositada a 5 °C.

Figura 3.16- (a) Capacitância real e (b) capacitância imaginária em função da frequência para os filmes de  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  depositados a diferentes temperaturas



Fonte: Do autor



A partir dos gráficos de Capacitância Complexa é possível diferenciar os mecanismos de armazenamento. Os processos capacitivos e os processos redox ocorrem a diferentes frequência, e o desempenho do material é fortemente influenciado por esta diferença (NAVALPOTRO *et al.*, 2018). As amostras depositadas a mais baixas temperaturas, particularmente os filmes formados a 10 °C mostraram valores de  $C'$  aproximadamente três vezes maior que nos filmes depositados a 25 °C, mas a frequência para atingir este valor é menor, levando a valores de  $\tau_0$  maiores. Isto implica que a cinética da reação redox é menor que a dos fenômenos capacitivos.

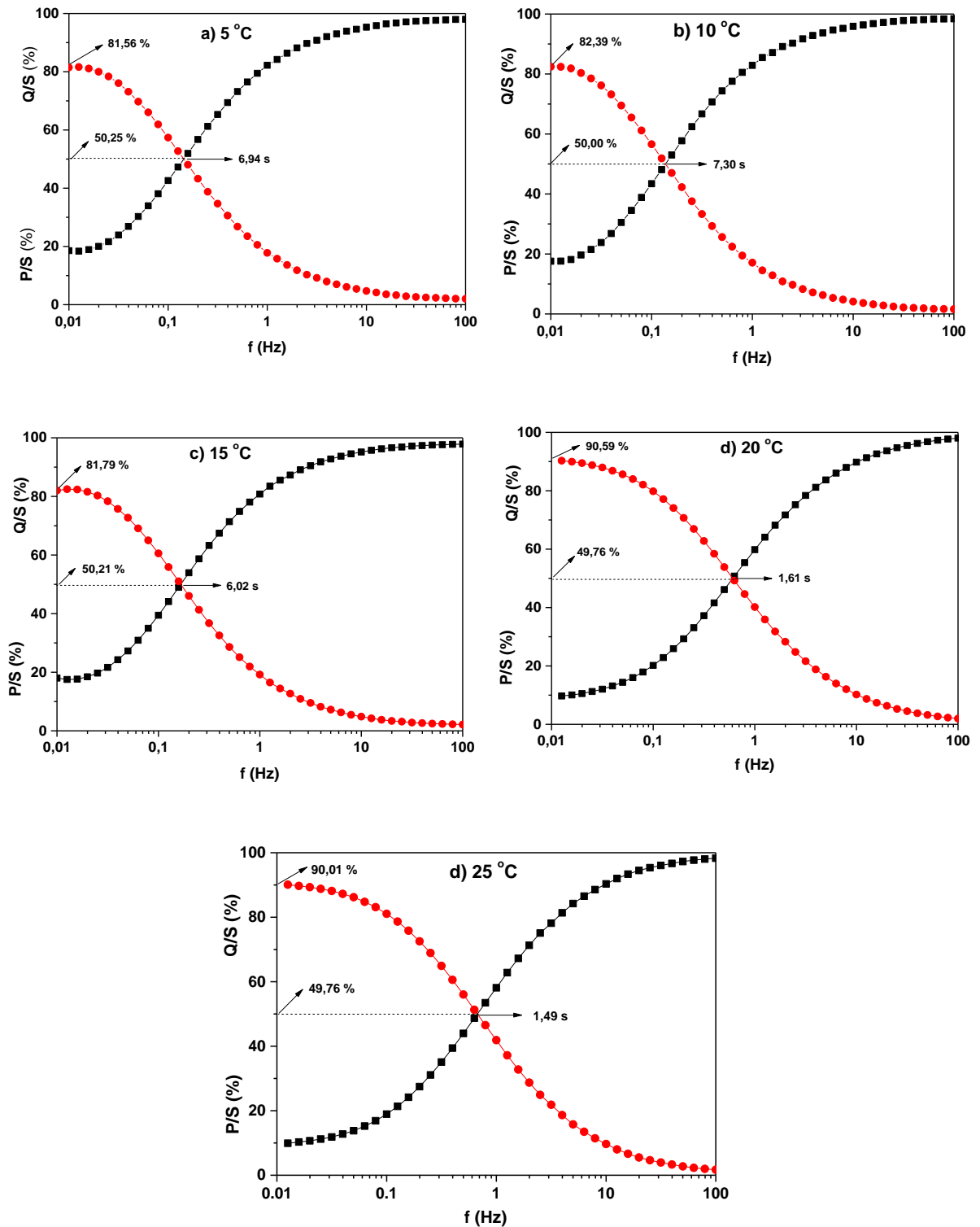
Em outra direção, os filmes obtidos a 20 e 25 °C mostram tempos de relaxação e capacitâncias menores associados à participação exclusiva da superfície mais externa do eletrodo nos processos de descarga como foi determinado a partir do estudo das contribuições dos diferentes mecanismos no armazenamento de energia. Constantes de tempo menores permitem que o material ofereça maior densidade de potência do que aqueles com uma constante de tempo maior.

Ao igual que na Capacitância Complexa, os dados de EIE podem ser estudados em termos de Potência Complexa, resultando muito útil na interpretação do sistema desde o ponto de vista elétrico (LEYET *et al.*, 2017). Como foi dito no Capítulo 1, estas podem ser calculadas usando as equações 1.12 e 1.13. Um supercapacitor ideal oscila entre estados resistivos puros a elevadas frequências e estados capacitivos puros a baixas frequências.

Na Figura 3.17 (a-e), encontra-se o comportamento da potência ativa e potência reativa normalizadas, em função da frequência, para as diferentes condições de deposição. Os parâmetros calculados a partir destes gráficos são encontrados na Tabela 3.3. Neste gráfico, do valor de frequência onde acontece o intercepto  $\frac{|P|}{|S|} = \frac{|Q|}{|S|} = \frac{1}{\sqrt{2}}$ , pode ser calculada de modo mais explícito a constante de tempo  $\tau_0$  (Tabela 3.3). Os valores de  $\tau_0$  coincidem com os calculados a partir da Capacitância Complexa. O intercepto  $\frac{|P|}{|S|} = \frac{|Q|}{|S|}$  corresponde ao estado onde o eletrodo libera energia armazenada e potência mais eficientemente. Também representa o ponto onde o sistema deixa de ser resistivo para comportar-se como capacitivo (GANESH; PITCHUMANI; LAKSHMINARAYANAN, 2006; TABERNA; SIMON; FAUVARQUE, 2003). Da Figura 3.17 e os resultados na Tabela 3.3, se observa que o intercepto acontece em aproximadamente o 50 % do total, para todas as condições. Neste ponto, os eletrodos apresentam melhor desempenho, devido ao fornecimento de energia e potência de forma mais eficiente.



Figura 3.17- Potência ativa  $P(\omega)$  e reativa  $Q(\omega)$  em função da frequência nos filmes de  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  depositados a diferentes temperaturas: (a) 5 °C, (b) 10 °C, (c) 15 °C, (d) 20 °C, (e) 25 °C



Fonte: Do autor

**Tabela 3.3. Parâmetros eletroquímicos do Ni(OH)<sub>2</sub> calculados a partir da Potência Complexa**

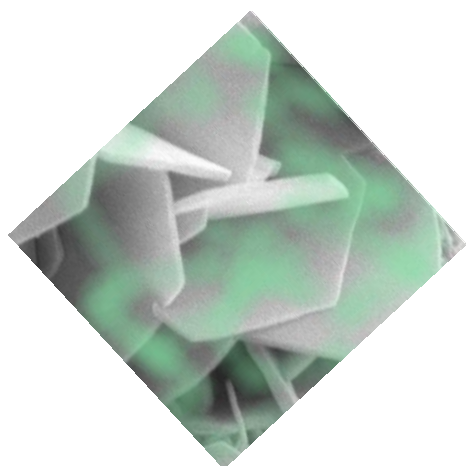
<b>Temperatura Deposição (°C)</b>	<b><math>\tau_0</math> (s)</b>	<b><math>\frac{P}{S} = \frac{Q}{S}</math></b>	<b>% Capacitivo</b>
<b>5</b>	6,94	50,25	81,56
<b>10</b>	7,30	50,00	82,39
<b>15</b>	6,02	50,21	81,79
<b>20</b>	1,61	49,76	90,59
<b>25</b>	1,49	49,76	90,01

Resulta interessante ressaltar que a eficiência também é medida pela porcentagem no qual o material atinge o máximo comportamento capacitivo. No caso das amostras depositadas a 5 °C, 10 °C e 15 °C, a eficiência é aproximadamente de 80 %, o que se considera bom para o desempenho do material. Já nos filmes depositados a 20 °C e 25 °C, este máximo acontece em aproximadamente 90 %, indicando a grande influência que tem a temperatura de deposição no desempenho do material. Estes resultados a sua vez são reflexo do desvio do comportamento ideal de capacitor mostrado para cada condição e estimado a partir de  $\alpha$ .

Em sentido geral, podemos ressaltar que o Ni(OH)<sub>2</sub> nanoestruturado foi sintetizado com sucesso usando o método de eletrodeposição e uma solução eletrólito de sulfato de níquel. A deposição usando temperaturas abaixo da temperatura ambiente revelou uma forte influência deste parâmetro nas propriedades morfológicas, estruturais e eletroquímicas do material. Os filmes depositados entre 5 °C e 15 °C cresceram em forma de esferas com uma distribuição homogênea na superfície do substrato. Já os filmes depositados a 20 °C e 25 °C mostraram uma morfologia mais desenvolvida. Além de rachaduras, foi apreciável o aparecimento de uma segunda morfologia em forma de agulhas na superfície das amostras depositadas a 25 °C. A partir dos estudos de DRX foi calculado o tamanho de cristalito que se encontrou na faixa de 30 nm a 60 nm para todos os filmes. A relação de intensidade de planos de reflexão, no caso a razão de I(110)/I(111), que fala da textura e orientação preferencial dos filmes, foi maior para os filmes depositados a 10 °C. Isto sugere um fortalecimento do crescimento preferencial do plano (110) à custa do plano (111) o que pode ocasionar uma diminuição da densidade atômica planar, aumentando as vacâncias e os portadores de carga, que por sua vez podem levar a uma melhora da condutividade e outras propriedades do material. Coincidentemente, maior estresse de rede e menor tamanho do

cristalito, foram obtidos para 10 °C. A partir da caracterização eletroquímica, foi possível estudar os mecanismos que contribuem ao armazenamento de cargas do material, determinando-se que de forma geral, em todas as condições, os filmes armazenam carga, a partir, tanto de processos controlados por difusão de íons, como de processos capacitivos. A partir do tempo de relaxação foi confirmada a existência dos diferentes mecanismos de armazenamento que determinam a resposta eletroquímica dos filmes.

Os filmes formados a 10 °C mostraram desempenho eletroquímico superior, com elevado valor de capacitância específica de 2549 F g<sup>-1</sup> a 1 mA cm<sup>-2</sup>. Por estas questões, os foram selecionados com o objetivo de obter filmes bicamadas de Ni-Co.



## *Capítulo IV*

---

*Obtenção e Caracterização  
dos filmes de  $\text{CoOOH}$*

---

## CAPÍTULO IV:

---

# ***Obtenção e caracterização dos filmes de oxihidróxido de cobalto***

---

No presente Capítulo são apresentados os resultados referentes à síntese eletroquímica do CoOOH. As amostras foram caracterizadas morfológicamente usando a técnica de MEV. Já a técnica de DRX foi usada para a identificação das fases. Também é realizada a caracterização eletroquímica e um estudo da influência do substrato na resposta eletroquímica do material. Os substratos usados para este estudo foram placas de titânio, placas de aço e malha de aço. A seleção desta variável esteve motivada, primeiro, pela morfologia dos filmes de CoOOH e a aderência filme- substrato, que é um parâmetro fundamental visando o uso do CoOOH como suporte para a deposição do Ni(OH)<sub>2</sub> na obtenção de filmes bicamada. Segundo, pela procura de um substrato flexível e relativamente barato.

### **4.1. Mecanismo de formação do CoOOH**

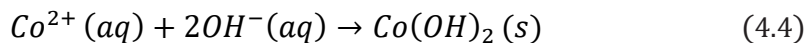
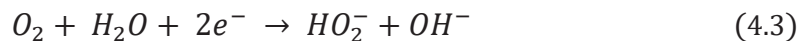
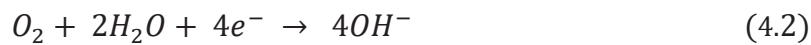
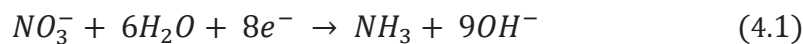
Os filmes de hidróxido de cobalto (Co(OH)<sub>2</sub>) foram obtidos potenciostaticamente através do método de eletrodeposição catódica. O mecanismo de formação dos filmes sugere um primeiro estado de natureza eletroquímica, que envolve a produção de íons hidroxila na superfície do catodo. Isto seguido de um segundo processo que consiste de uma reação de precipitação a qual tem lugar por o incremento de pH local, causado pelos íons hidroxila, resultando na precipitação do hidróxido de cobalto insolúvel (BROWNSON; LÉVY-CLÉMENT, 2009).

Os sais de nitrato como precursores de íons OH<sup>-</sup> são de amplo uso na eletrodeposição de diversos materiais (JAGADALE *et al.*, 2012; KONG *et al.*, 2011). Em elevadas concentrações, pelo geral, maiores que 0,1 mol L<sup>-1</sup>, o sal de nitrato pode usar-se como eletrólito suporte e como fonte do íon metálico. O uso de elevadas concentrações por sua parte, tem o inconveniente de levar à obtenção de filmes altamente aglomerados, com pobre cristalinidade e com preferência a estruturas com desordem turbostrático (BROWNSON;

LÉVY-CLÉMENT, 2009; KONG *et al.*, 2011; WANG, MINMIM *et al.*, 2014), características que resultam desvantajosas para o desempenho eletroquímico do material e sua possível aplicação em dispositivos de armazenamento de energia. Alguns autores tem sugerido o uso de sais como fontes do íon metálico e uma baixa concentração de um sal de nitrato alcalino ( $\text{Na}^+$  ou  $\text{K}^+$ ) como eletrólito suporte (WANG, MINMIM *et al.*, 2014).

Outra variante é usar o cloreto de cobalto como fonte de íon metálico e como eletrólito suporte, sendo que a produção de  $\text{OH}^-$  ocorre a partir da redução do oxigênio (BROWNSON; LÉVY-CLÉMENT, 2009). Esta via tem a desvantagem, da ocorrência de uma reação secundária onde se produzem íons peróxido, que podem causar a oxidação do  $\text{Co}^{2+}$  a  $\text{Co}^{3+}$  inibindo a formação de  $\text{Co}(\text{OH})_2$ .

Neste trabalho foi usada uma mistura de cloreto de cobalto ( $0,025 \text{ mol L}^{-1}$ ) e de nitrato de cobalto  $0,025 \text{ mol L}^{-1}$  que exerceu duas funções: fonte de íon metálico e eletrólito suporte. O uso da baixa concentração de íons nitrato foi com o objetivo de obter depósitos pouco agregados de  $\text{Co}(\text{OH})_2$ . Outro detalhe interessante na síntese realizada foi usar a reação secundária do cloreto para produzir íons peróxido como intermediário. O peróxido é responsável pela parcial oxidação dos íons  $\text{Co}^{2+}$  a íons  $\text{Co}^{3+}$ , levando à fase  $\alpha$ -  $\text{Co}(\text{OH})_2$  com estrutura hidrotalcita. A primeira evidência da obtenção da fase  $\alpha$ -  $\text{Co}(\text{OH})_2$ , foi a coloração verde dos filmes. O processo de formação dos filmes ocorre seguindo o mecanismo descrito pelas seguintes equações:

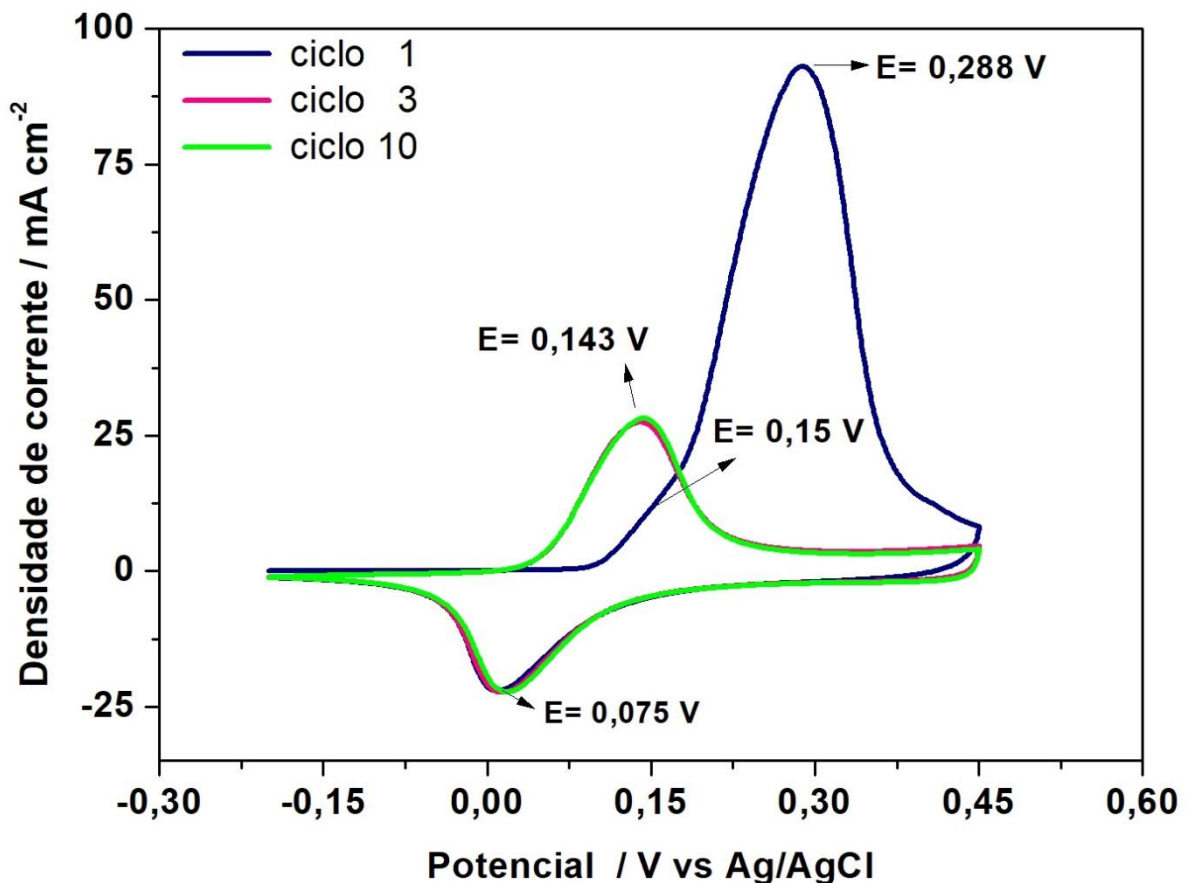


Uma vez sintetizados os filmes de  $\alpha$ - $\text{Co}(\text{OH})_2$ , foram oxidados eletroquimicamente produzindo o  $\gamma$ -  $\text{CoOOH}$ . Esta fase tem grande estabilidade em meio de KOH. Para realizar a oxidação eletroquímica, os filmes de  $\alpha$ -  $\text{Co}(\text{OH})_2$  produzidos, foram ciclados em solução de KOH  $1 \text{ mol L}^{-1}$  durante 10 ciclos de VC a  $10 \text{ mV s}^{-1}$  na janela de potencial de  $-0,2 \text{ V}$  a  $0,5 \text{ V}$ .

Durante este procedimento pode apreciar-se uma mudança de coloração nos filmes de verde vibrante para preto, característico do oxihidróxido de cobalto.

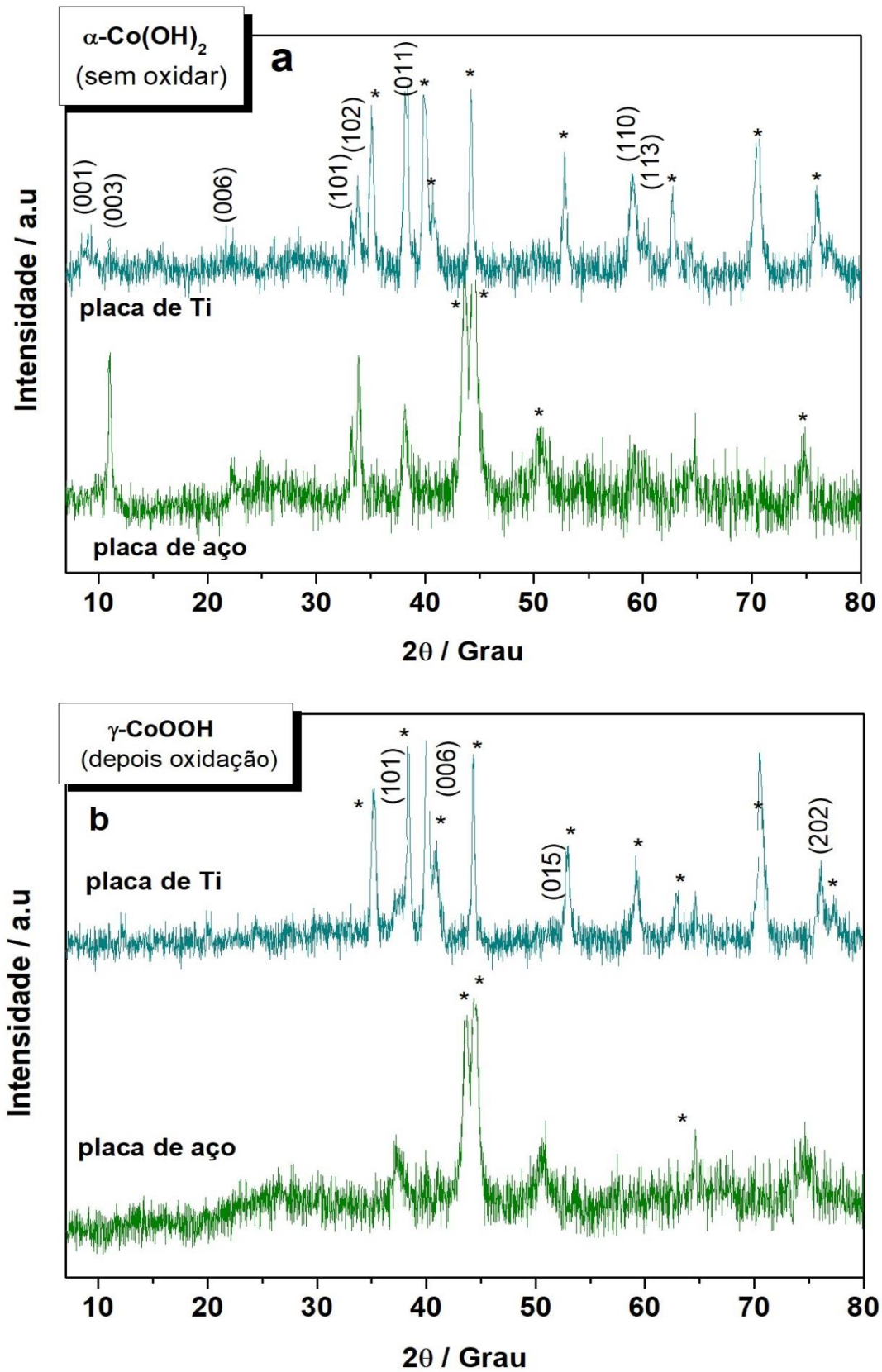
Na Figura 4.1 se mostram os voltamogramas correspondentes ao primeiro, terceiro e décimo ciclo. Como pode observar-se no primeiro ciclo ocorre a oxidação irreversível do  $\text{Co(OH)}_2$  com perda de aproximadamente 55 % da resposta inicial. A natureza alargada do pico anódico indica a oxidação do  $\text{Co}^{2+}$  e  $\text{Co}^{3+}$  como processos superpostos. Durante o processo de redução é formado o  $\text{CoOOH}$  responsável pela resposta capacitiva do sistema. Não existe diferença significativa entre o terceiro e décimo voltamograma, indicando uma rápida e efetiva conversão de  $\text{Co(OH)}_2$  a  $\text{CoOOH}$  fato que pode estar relacionado à presença de  $\text{Co}^{3+}$  o qual é mais estável em meio básico que o  $\text{Co}^{2+}$ .

Figura 4.1- Oxidação eletroquímica dos filmes de  $\alpha$ -  $\text{Co(OH)}_2$  para formar o  $\gamma$ - $\text{CoOOH}$



Fonte: Do autor

Figura 4.2- DRX dos filmes de  $\alpha$ -Co(OH)<sub>2</sub> (a) e de  $\gamma$ -CoOOH (b) depositados em substrato de aço e titânio



Fonte: Do autor

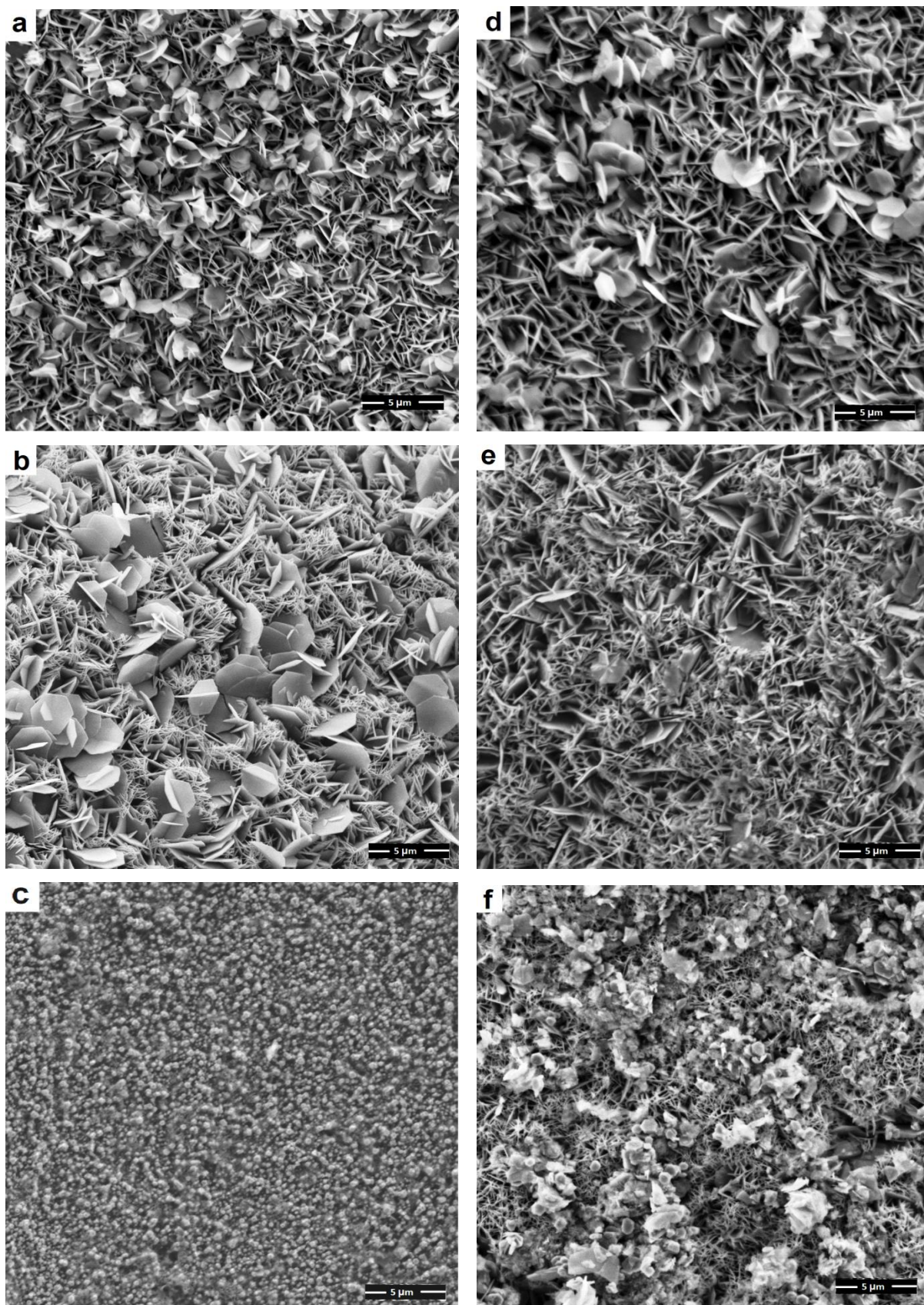


## **4.2. Caracterização microestrutural dos filmes de $\text{Co}(\text{OH})_2$ e $\text{CoOOH}$**

Na Figura 4.2 são apresentados os DRX dos filmes antes (Figura 4.2a) e depois (Figura 4.2b) da oxidação eletroquímica. Padrões de difração bem definidos podem observar-se, confirmando a cristalinidade das amostras. Os picos na Figura 4.2(a) na posição de  $9.7^\circ$ ,  $11.01^\circ$ ,  $33.25^\circ$ ,  $33.80^\circ$ ,  $38.08^\circ$ ,  $59.20^\circ$  e  $60.70^\circ$  foram indexados aos planos (001), (003), (100), (102), (011), (110) e (113) da fase  $\alpha$ - $\text{Co}(\text{OH})_2$  (JCPDS No- 46-0605) de estrutura hexagonal. Os planos 001 e 003 indicam crescimento preferencial dos filmes com o eixo c perpendicular à superfície do substrato. Nos filmes depois de realizada a oxidação eletroquímica (Figura 4.2(b)), podem identificar-se os picos a  $37.43^\circ$ ,  $41.0^\circ$ ,  $46.45^\circ$ ,  $50.61^\circ$  e  $78.0^\circ$  que foram indexados aos planos (101), (006), (104), (015) e (202) do  $\text{CoOOH}$  (JCPDS No- 07-0169) de estrutura romboédrica, confirmando a conversão de  $\alpha$ - $\text{Co}(\text{OH})_2$  a  $\gamma$ - $\text{CoOOH}$ .

A Figura 4.3 mostra as imagens de MEV correspondentes às duas fases  $\alpha$ - $\text{Co}(\text{OH})_2$  e  $\gamma$ - $\text{CoOOH}$ . As imagens dos filmes depositados em aço mostram um revestimento homogêneo de nanofolhas, bem ordenadas, cruzadas e orientadas verticalmente sobre o substrato, formando uma estrutura porosa (Figura 4.3 a e b). A morfologia do filme é mantida depois de realizada a conversão eletroquímica (Figura 4.3 d-e). Como já foi exposto por outros autores (HULL *et al.*, 2016), a conversão de hidróxido de cobalto em óxidos superiores nem sempre causa uma mudança na morfologia. Esta transição é conhecida como transformação topotática (WANGA *et al.*, 2010). Neste caso se considera que os parâmetros da rede de uma e outra estrutura são similares, assim a transformação de uma fase ocorre sem variações consideráveis na morfologia do material. Os filmes de  $\text{Co}(\text{OH})_2$  depositados sobre substrato de Ti cresceram em forma de pequenas esferas, que depois da oxidação eletroquímica, mudaram para uma morfologia pouco definida (Figura 4.3c e Figura 4.3f). Os filmes depositados sobre o aço que crescem com morfologia em forma de folhas, se mostram favoráveis para a deposição dos filmes de  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  obtidos a  $10^\circ\text{C}$  que cresceram em forma de esferas.

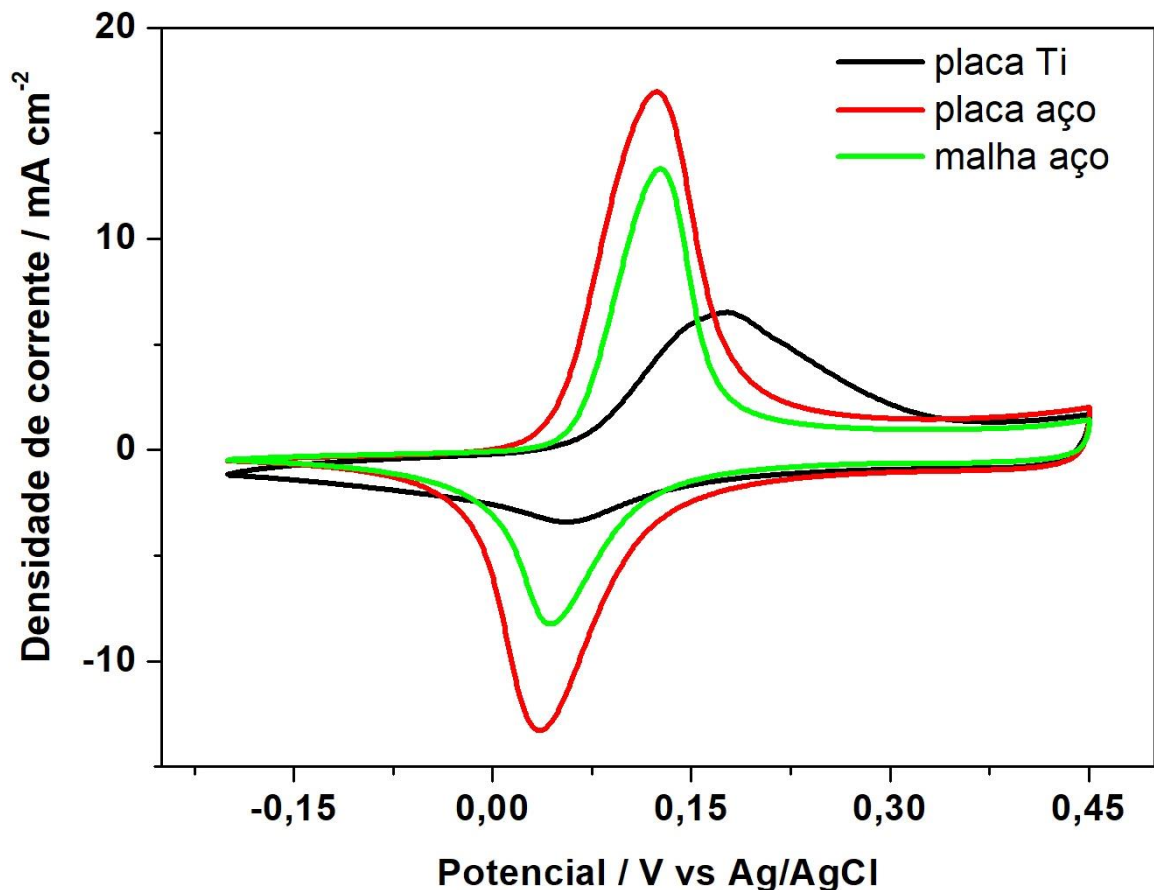
**Figura 4.3-** Imagens de MEV dos filmes de  $\alpha$ -Co(OH)<sub>2</sub> (a,b,c) e  $\gamma$ -CoOOH (d,e,f) depositados sobre placa de aço, malha de aço e placa de titânio, respectivamente



### 4.3. Caracterização Eletroquímica dos filmes de CoOOH

Com o intuito de estudar a influencia do substrato na resposta eletroquímica do CoOOH, foram depositados filmes sobre placa de Ti, placa de aço e malha de aço. A Figura 4.4 mostra as curvas de VC dos eletrodos de CoOOH em KOH 1mol L<sup>-1</sup> na faixa de potencial -0,2 a 0,45 V vs Ag/AgCl na velocidade de varredura de 5 mV s<sup>-1</sup>. Como pode observar-se ocorre a formação de um par de picos redox correspondentes ao processo de oxidação e redução eletroquímica entre o Co<sup>3+</sup> e Co<sup>4+</sup> (PRALONG *et al.*, 1999; WANG, MINMIM *et al.*, 2014).

Figura 4.4- Voltametria Cíclica a 5 mV s<sup>-1</sup> dos filmes de CoOOH depositados em placa de aço, malha de aço e placa de Ti



Fonte: Do autor

Na Tabela 4.1 encontram-se resumidos os principais resultados obtidos das curvas de VC, que permitem avaliar o desempenho eletroquímico dos filmes depositados nos diferentes substratos. A partir dos resultados coletados na tabela, pode apreciar-se que os filmes



depositados em placa de aço carregam a potenciais menos positivos que os depositados em Ti e malha de aço. Esta é uma característica desejada nos materiais para dispositivos de armazenamento de energia, já que permite que a carga-descarga dos eletrodos aconteça a menores sobrepotenciais. Também a diferença de potencial entre o pico anódico e catódico ( $\Delta E_{a,c}$ ) é menor nos filmes depositados em placa de aço (88 mV/n onde  $n$  é o número de elétrons transferidos), o que indica melhor reversibilidade da reação redox. O valor teórico para uma reação reversível é 59 mV/n pelo qual a reação do CoOOH é considerada quase reversível. Outro parâmetro que disse sobre a reversibilidade da reação é a relação  $i_a/i_c$ . Os filmes depositados em malha de aço e Ti apresentam uma relação de corrente entre os picos anódico e catódico de 1,60 e 1,91 respectivamente. Já os filmes depositados sobre placa de aço têm um valor de 1,28 sugerindo melhor reversibilidade da reação. Igualmente a intensidade da corrente nos picos de oxidação e redução é maior para esta condição, ratificando o melhor desempenho eletroquímico deste material tomando em consideração que este parâmetro está relacionado diretamente com a densidade de energia do material.

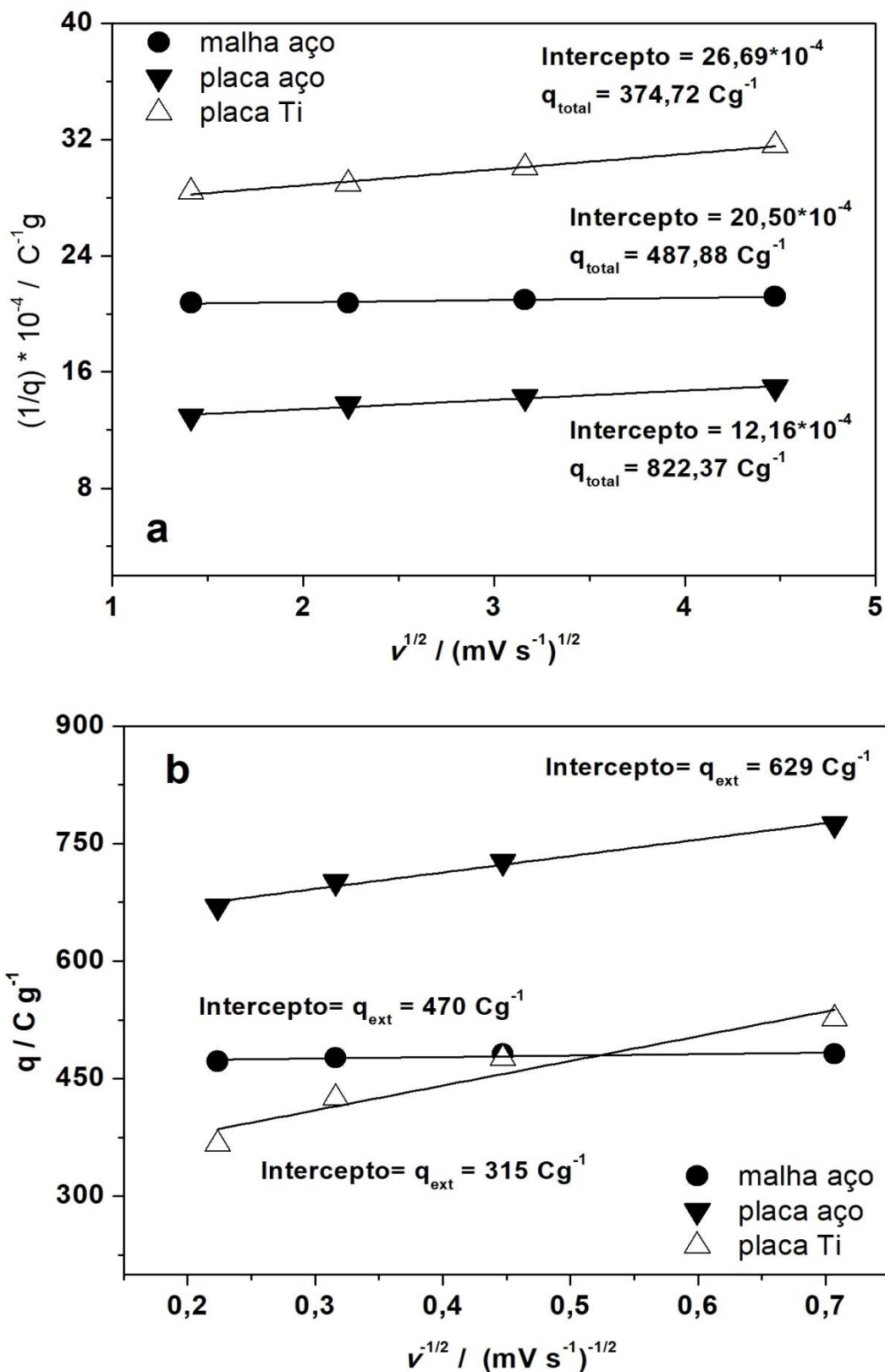
**Tabela 4.1. Parâmetros eletroquímicos dos filmes de CoOOH calculados das curvas de VC a 5 mV s<sup>-1</sup>**

Substrato	E <sub>a</sub> (V)	E <sub>c</sub> (V)	ΔE <sub>a,c</sub> (V)	i <sub>a</sub> (A g <sup>-1</sup> )	i <sub>c</sub> (A g <sup>-1</sup> )	i <sub>a</sub> /i <sub>c</sub> (A g <sup>-1</sup> )
<b>Placa de Titânio</b>	0,177	0,056	0,121	6,5	3,4	1,91
<b>Placa de Aço</b>	0,124	0,036	0,088	17,0	13,3	1,28
<b>Malha de Aço</b>	0,127	0,044	0,083	13,3	8,3	1,60

Como foi mencionado e explicado no Capítulo 1, o mecanismo de armazenamento de carga e as contribuições ao total de carga armazenada podem ser estudados a partir do modelo cinético de Trasatti (ARDIZZONE; FREGONARA; TRASATTI, 1990). Este relaciona a carga armazenada a partir das contribuições da dupla camada e os processos de difusão de íons com a velocidade de varredura.

Dos resultados mostrados na Tabela 4.2 e na Figura 4.5, pode apreciar-se que para todos os filmes depositados nos diferentes substratos, predomina o armazenamento de cargas a partir de processos de superfície.

Figura 4.5- Dependência da carga com a velocidade de varredura para as amostras de CoOOH em diferentes substratos (a) comportamento de  $1/q$  em função de  $v^{1/2}$ . (b) relação entre  $q$  e  $1/v^{1/2}$



Fonte: Do autor

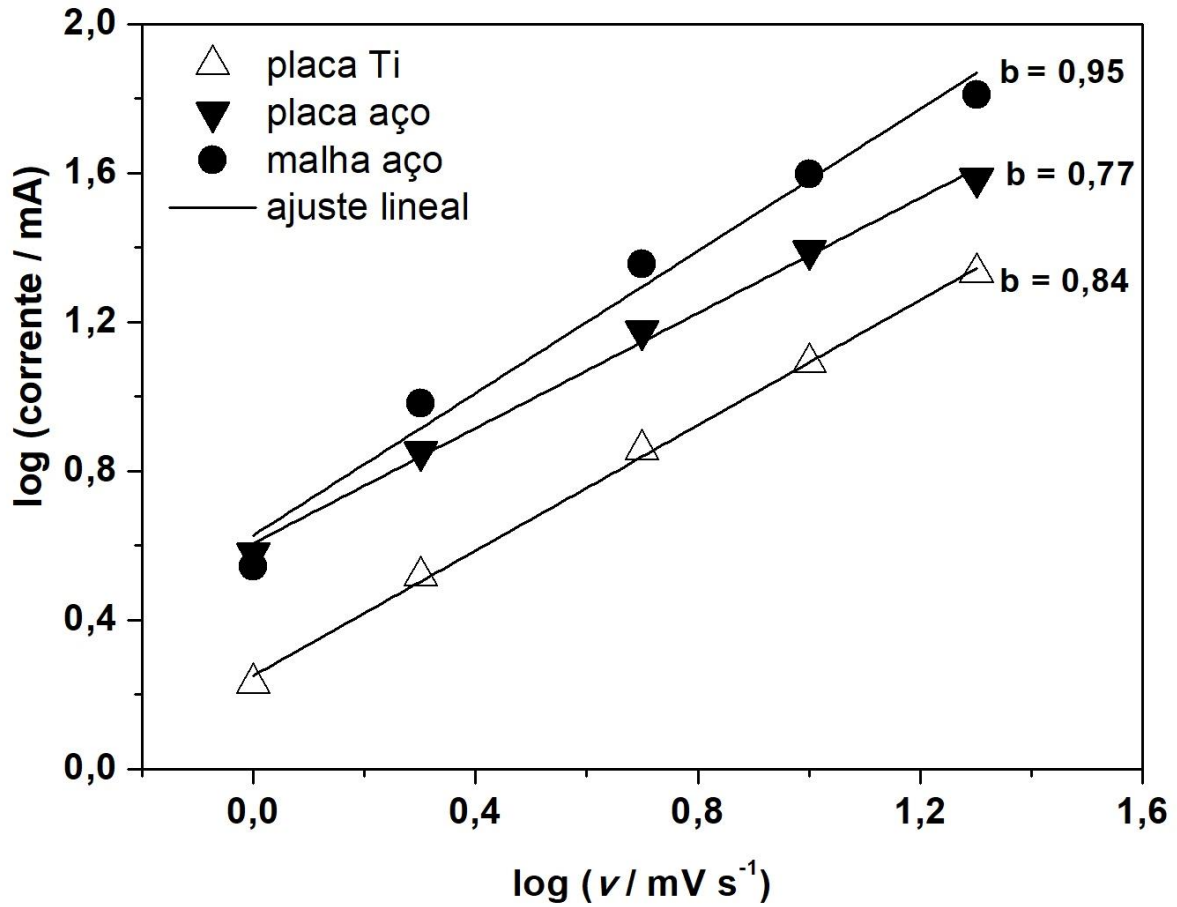
Tabela 4.2. Carga armazenada nas diferentes regiões do material

Substrato	$Q_t$ (C g <sup>-1</sup> )	$Q_o$ (C g <sup>-1</sup> )	$Q_i$ (C g <sup>-1</sup> )
Placa de Titânio	374,72	315,07	59,65
Malha de Aço	478,88	470,14	8,74
Placa de Aço	822,37	629,19	193,18

Nos filmes depositados sobre malha de aço, quase a totalidade da carga armazenada provem da superfície mais exposta do material (98,18 %), o qual está em completa correspondência com a natureza do substrato e as imagens de MEV obtidas destes filmes. A malha de aço oferece um suporte para que cresçam filmes com pouca espessura e elevada exposição do material fazendo com que ocorram rápidos processos redox na superfície. Nos filmes sobre placa de aço 23,49 % da carga armazenada foi produzida nas áreas mais internas do material, apresentando contribuição ao armazenamento de energia a partir de processos capacitivos (associados com os processos de superfície) e processos Faradaicos (relacionados com a intercalação de íons na estrutura).

Igualmente como foi realizado para o Ni(OH)<sub>2</sub> no Capítulo 3, foi estudada a resposta de corrente nas medidas voltamétricas, a partir da lei de potencia  $i = av^b$ , procedimento que ajuda a aprofundar no estudo das contribuições ao armazenamento de energia no material (AGUILERA *et al.*, 2017). Na Figura 4.6 observam-se os valores de  $b$  calculados nos filmes sobre os diferentes substratos. Pode perceber-se que  $b= 0,95$  nos filmes depositados em malha de aço. Este valor corresponde a um mecanismo de armazenamento capacitivo, resultado que confere com o obtido a partir do modelo cinético de Trasatti (ARDIZZONE; FREGONARA; TRASATTI, 1990), no qual foi determinado que a carga acumulada neste material, vem principalmente de processos de superfície. Por sua parte, os filmes depositados em placa de aço, têm valor de  $b= 0,77$  indicativo de uma mistura de mecanismos de armazenamento. Nas três condições há correspondência dos valores do parâmetro  $b$  e os resultados obtidos do modelo de Trasatti.

Figura 4.6- Gráfico de  $\log(i_{pa})$  vs  $\log(v)$  dos filmes de CoOOH em diferentes substratos, representando o ajuste linear de cuja inclinação é calculado o parâmetro  $b$



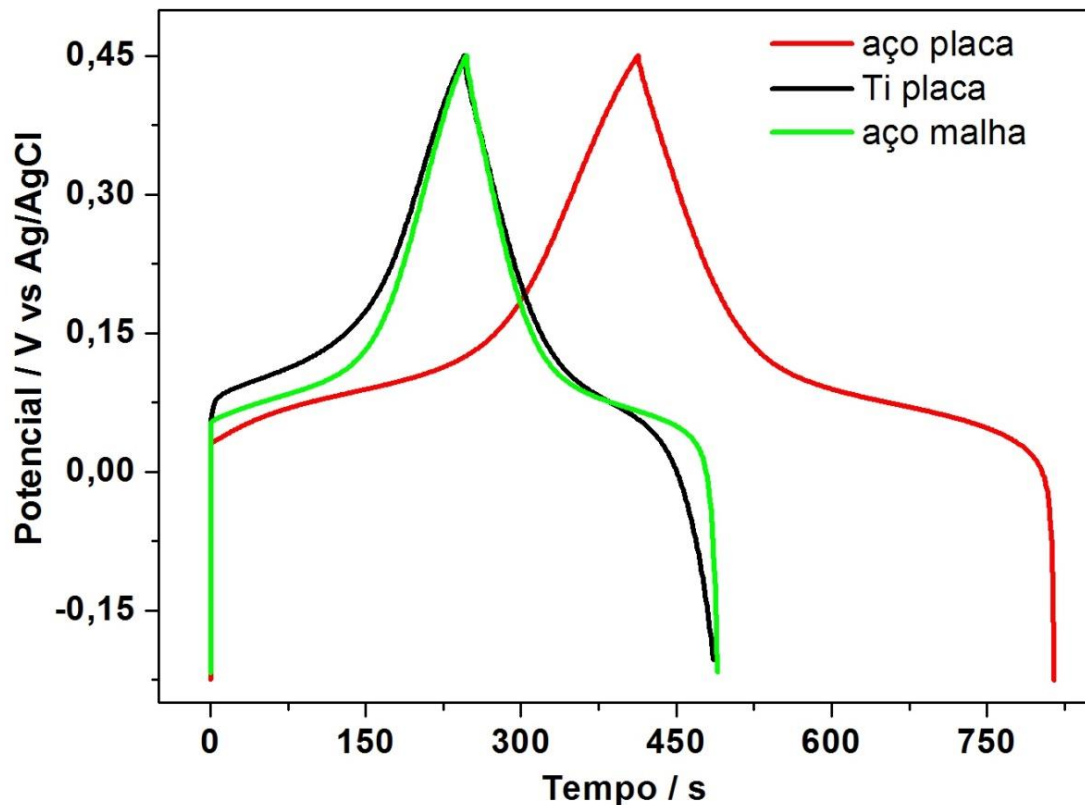
Fonte: Do autor

A Figura 4.7 mostra curvas típicas de carga - descarga (CDG) dos filmes nas diferentes condições de deposição, na faixa de potencial de -0,1 até 0,45 V e na densidade de corrente de 1 mA cm<sup>-2</sup>. A forma simétrica das curvas sugere um comportamento supercapacitivo dos filmes de CoOOH. Os valores de capacitância específica (F g<sup>-1</sup>) dos filmes de CoOOH podem ser calculados a partir destas curvas usando a Equação 2.5.

Os valores encontrados foram 369,93 F g<sup>-1</sup>, 372,80 F g<sup>-1</sup> e 614,32 F g<sup>-1</sup> para Ti, malha de aço e placa de aço respectivamente. Os filmes depositados sobre placa de aço mostraram maiores valores de capacitância, o que pode estar relacionado ao tipo de morfologia destes filmes. Como observado a partir das imagens de MEV são bem estruturados formados de folhas hexagonais que proporcionam elevada área de superfície. Esta característica facilita a rápida e eficiente difusão de íons do eletrólito no material ativo assim como bom transporte de elétrons nos filmes de CoOOH. A eficiência coulômbica foi de 98,07, 98,10 e 96,75 % para Ti, malha de aço e placa de aço, respectivamente. O menor valor obtido para os filmes

depositados na placa de aço pode estar relacionado ao fato de que nesta condição há uma contribuição significativa de processos de intercalação de íons sendo mais lenta a cinética do processo redox.

**Figure 4.7- Curvas de carga-descarga galvanostática à densidade de corrente de  $1 \text{ mA cm}^{-2}$  dos filmes de CoOOH depositados nos diferentes substrato**



Fonte: Do autor

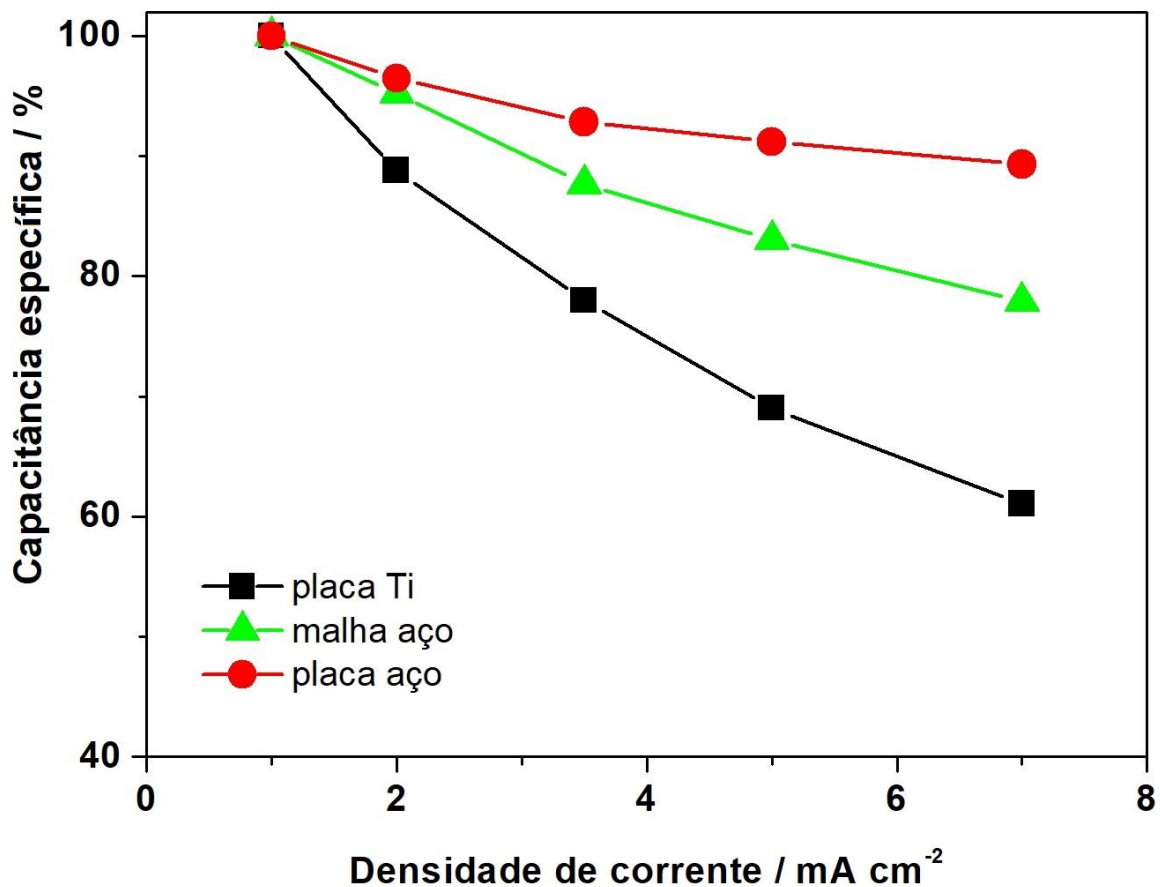
Estes resultados são comparáveis com outros trabalhos da literatura. Por exemplo, Jagadale et al (JAGADALE; DUBAL; LOKHANDE, 2012) reportaram a síntese do CoOOH por uso do método potenciodinâmico e aço como substrato. O eletrólito usado para a eletrodeposição foi uma mistura de  $\text{CoCl}_2$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  e hidróxido de amônio como complexante. Os filmes tiveram um máximo de capacitância específica de  $449 \text{ F g}^{-1}$  a  $5 \text{ mV s}^{-1}$ . A estabilidade foi de 56 % depois de 10 000 ciclos de VC. Raj et al (RAJ *et al.*, 2015) usaram o método hidrotermal para sintetizar o CoOOH a partir de sais de sulfato de cobalto e persulfato de potássio. A capacitância do material foi de  $198 \text{ F g}^{-1}$  a  $0,1 \text{ A g}^{-1}$ . A retenção da capacitância depois de 5000 ciclos de CD foi 83 %. Por outro lado, Masikhwa et al (MASIKHWA *et al.*, 2016) usaram também o método hidrotermal na obtenção do CoOOH



crescido in-situ sobre folhas de grafeno crescidas em espuma de Ni. Os filmes cresceram verticalmente, em forma de nanofolhas sobre o substrato. Uma morfologia muito parecida foi obtida em nosso trabalho. Os filmes tiveram valores de capacidade específica de  $199 \text{ mA h g}^{-1}$  (aprox.  $1592 \text{ F g}^{-1}$ ) e estabilidade de 98 % depois de 1000 ciclos de CD. A morfologia das folhas de grafeno sobre Ni possibilitaram o crescimento e ancoragem homogêneo das nanofolhas de  $\text{CoOOH}$ , o que influenciou positivamente na resposta eletroquímica dos filmes.

Outro parâmetro de desempenho dos materiais para armazenamento de energia é a retenção da capacitância com a densidade de corrente. Na Figura 4.8 observa-se que para  $7 \text{ mA cm}^{-2}$  os filmes depositados sobre Ti, malha de aço e placa de aço, mostram 61,05 %, 77,88 % e 89,3 % respectivamente, da retenção da capacitância. Este fato confirma o desempenho eletroquímico superior dos filmes sobre a placa de aço.

Figura 4.8- Retenção da capacitância em função da densidade de corrente dos filmes de  $\text{CoOOH}$  depositados em diferentes substratos



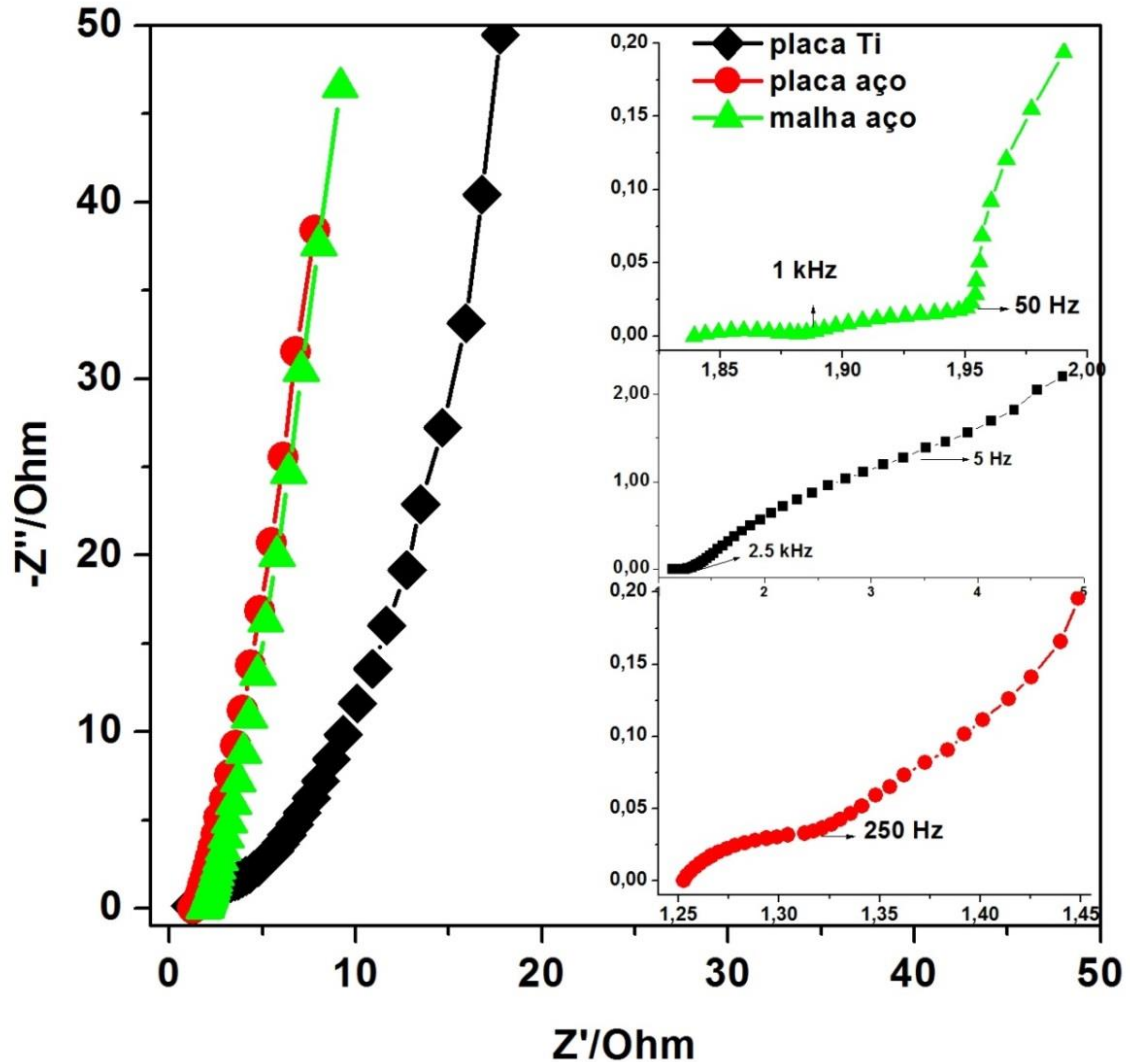
Fonte: Do autor

Para uma abordagem mais ampla das propriedades eletroquímicas e a influência do substrato no desempenho dos filmes, foram realizados testes de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica. A Figura 4.9 mostra o gráfico de Nyquist para os filmes depositados nos diferentes substratos. Como pode identificar-se existem duas regiões fundamentais em cada uma das amostras. A primeira corresponde à região de altas a médias frequências, donde o intercepto a  $Z'' = 0$  com o eixo real ( $Z'$ ) corresponde à resistência interna ( $R_i$ ). A esse valor contribuem a resistência do bulk ( $R_b$ ), a resistência intrínseca do material ( $R_m$ ) e a resistência de contato ( $R_c$ ) na interface eletrólito- material ativo- coletor de corrente (substrato). Tomando em consideração que a resistência do material e a resistência do eletrólito são as mesmas para as três condições de deposição, então a diferença na  $R_i$  estará determinada pela resistência de contato entre o material ativo e o coletor de corrente. A  $R_i$  dos filmes de CoOOH depositados sobre Ti, placa de aço e malha de aço foram de 1,14  $\Omega$ , 1,25  $\Omega$  e 1,83  $\Omega$ , respetivamente. Pode observar-se que os valores de  $R_i$  para os filmes sobre Ti e placa de aço, não tem muita diferença. Entretanto, os filmes sobre malha de aço mostram um valor de resistência mais elevado que pode estar ocasionado por uma menor aderência filme- substrato. Os substratos de Ti e placa de aço são tratados por jato de areia antes de realizar a deposição o que melhora a aderência, não sendo assim para a malha de aço.

Com tendência à região de frequências médias se observam comportamentos diferentes para cada filme com a formação de semicírculos. A partir do raio dos semicírculos pode determinar-se a resistência de transferência de carga ( $R_{ct}$ ) relacionada aos processos Faradaicos redox. Nesta figura também é possível observar que a  $R_{ct}$  tem o seguinte comportamento  $R_{ct}$  Ti >  $R_{ct}$  placa de aço >  $R_{ct}$  malha de aço. Por outro lado, há tendência de todos os filmes à formação de um segundo semicírculo, que é mais definido nos filmes sobre malha de aço. Este fenómeno é característico de difusão a través de camadas de difusão finitas (CASERO *et al.*, 2012) e também pode estar relacionado aos íons cobalto com dois estados de oxidação. Estes resultados estão em correspondência com os obtidos anteriormente a partir do estudo das contribuições no armazenamento de energia, onde foi observado que nos filmes depositados sobre malha de aço, o armazenamento de cargas ocorre quase na sua totalidade a partir de processos de superfície.

A terceira região, correspondente às baixas frequências é caracterizada pela formação de uma linha típica de processos capacitivos. Na medida em que esta linha se aproxime ao ângulo de 90° mais acentuado resulta o comportamento capacitivo mostrado pelos filmes. Como pode apreciar-se o menor desvio é observado para os filmes depositados na placa de aço.

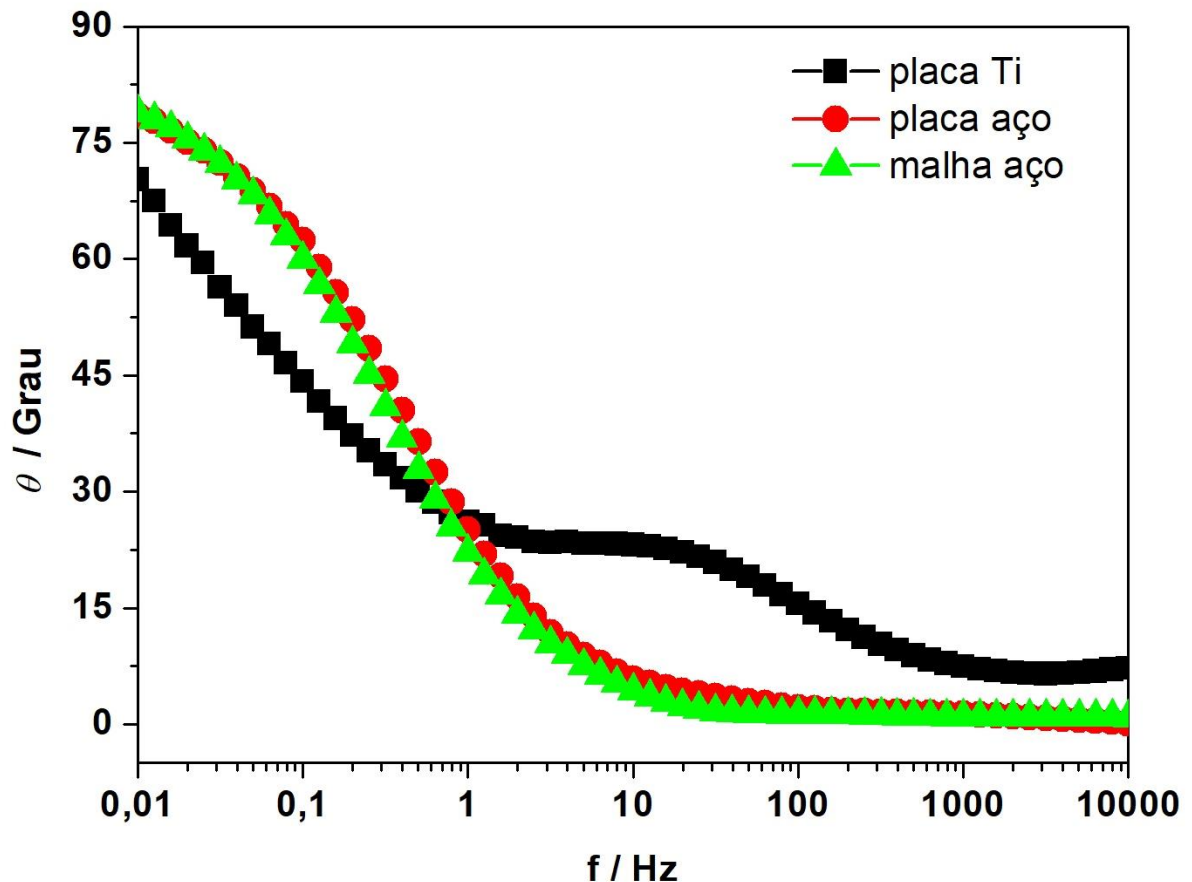
Figura 4.9- Plano de impedância complexa dos filmes de CoOOH depositados em diferentes substratos. Inserido: região de altas frequências



Fonte: Do autor

Na Figura 4.10 é apresentada a variação do ângulo de fase com a frequência. Na frequência de 10 mHz as amostras depositadas sobre aço (malha e placa) têm um ângulo de fase de aproximadamente 80° mostrando melhor comportamento capacitivo que os filmes depositados sobre Ti que têm ângulo de fase de aproximadamente 70°.

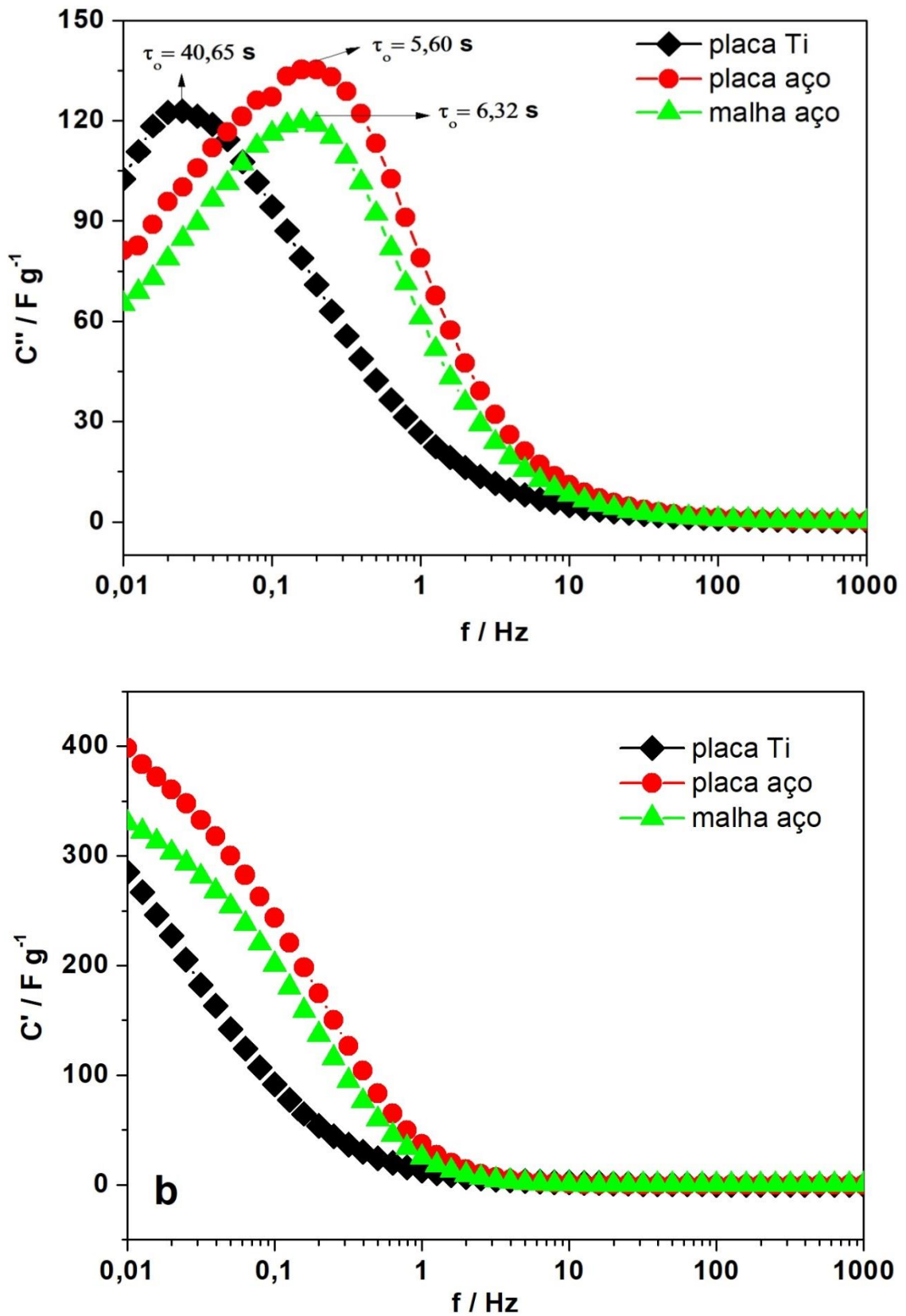
Figura 4.10- Ângulo de fase dos filmes de CoOOH depositados em diferentes substratos



Fonte: Do autor

A constante de tempo de relaxação ( $\tau_0$ ) é considerada um fator de mérito nos supercapacitores. Pequenos valores de constante de relaxação indicam que a material descarga a energia de um modo mais rápido resultando em elevados valores de densidade de potência. A constante de tempo de relaxação  $\tau_0 = 1/f_0$  onde  $f_0$  corresponde à frequência do máximo em um gráfico de  $C''$  vs frequência (Figura 4.11a), a partir da conversão dos dados de impedância complexa em capacitância complexa (SEGALINI *et al.*, 2010; TABERNA; SIMON; FAUVARQUE, 2003). Os valores calculados foram 40,65s, 6,32 s e 5,60 s para os filmes em Ti, malha de aço e placa de aço, mostrando o desempenho eletroquímico superior dos filmes depositados sobre placa de aço. Os filmes depositados sobre Ti mostraram um valor de  $\tau_0$  aproximadamente sete vezes maior que os valores obtidos para os filmes em substrato de aço, o que se deve à maior  $R_{tc}$  que mostraram estes filmes. Este resultado também pode estar relacionado com a morfologia dos filmes que pode dificultar a difusão dos íons levando ao requerimento de maior tempo para os processos acontecer.

Figura 4.11- Capacitância imaginária (a) e Capacitância real (b) em função da frequência dos filmes de CoOOH nos diferentes substratos



Fonte: Do autor

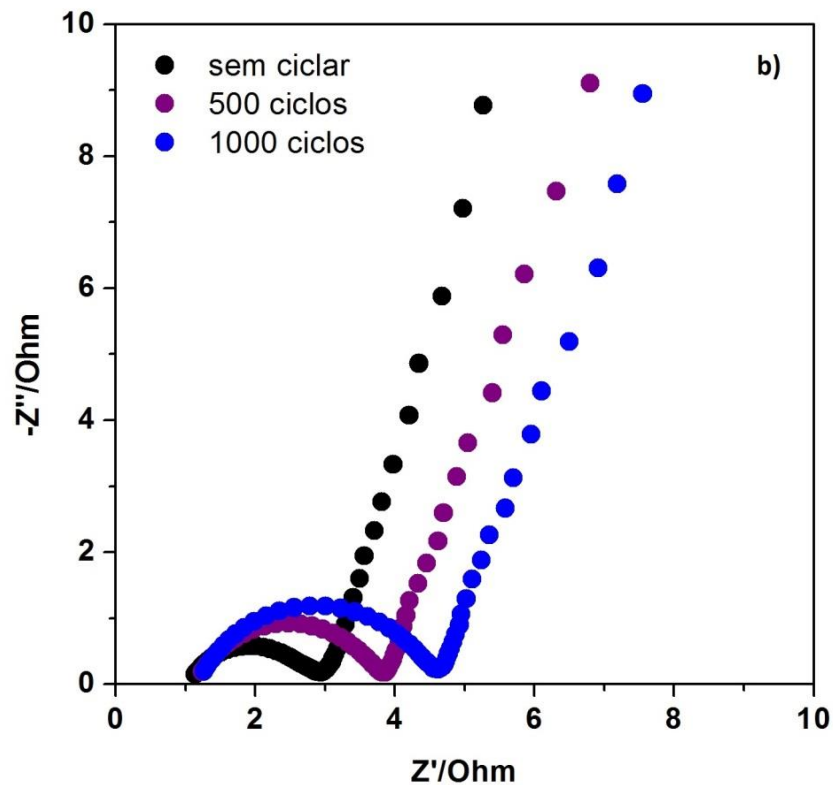
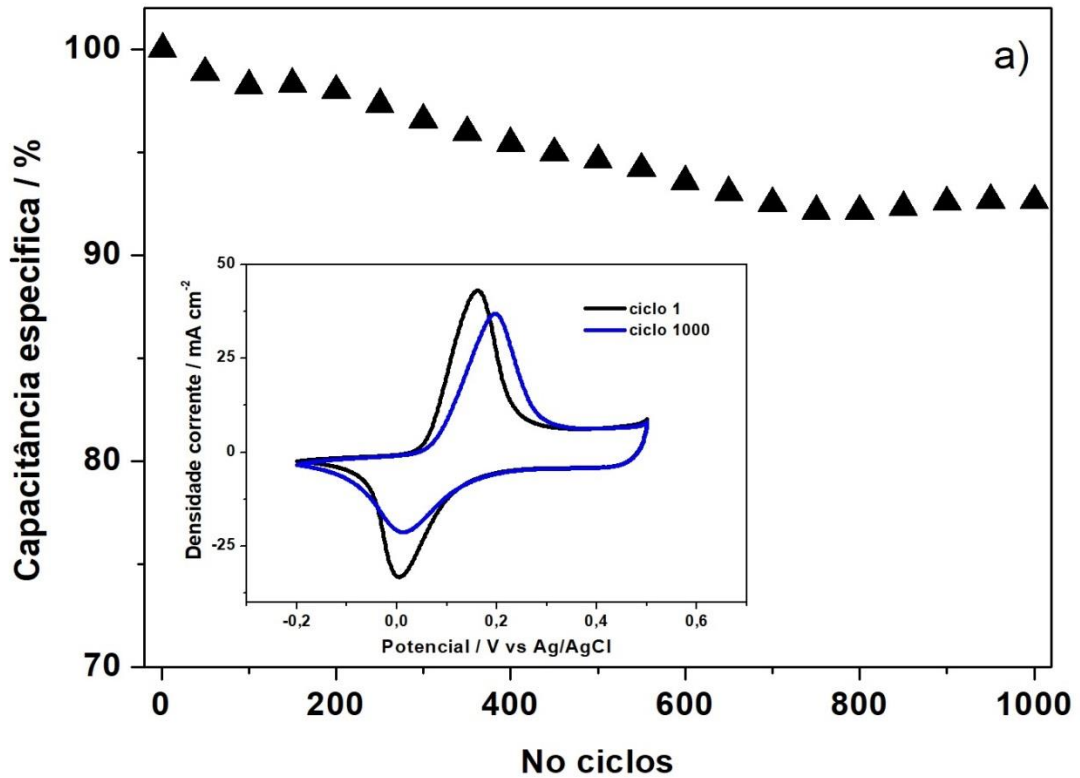
Na Figura 4.11b se mostra a dependência da capacitância real com a frequência, observando-se um máximo de capacitância a baixas frequências (10 mHz) a partir do qual a capacitância diminui até atingir um valor mínimo em aproximadamente 2 Hz. Em concordância com as outras técnicas eletroquímicas, os valores de capacitância seguiram a mesma ordem de placa aço > malha de aço > placa de Ti.

Resumindo a partir do conjunto de resultados anteriormente discutidos, os filmes depositados em placa de aço mostram um comportamento eletroquímico superior, sendo os mais recomendáveis para uso como material de eletrodos em dispositivos de armazenamento de energia. O substrato de placa de aço se mostra como um suporte adequado para os filmes de CoOOH, mostrando boa condutividade e aderência filme- substrato. Os filmes crescidos sobre este substrato mostraram uma morfologia em forma de finas folhas hexagonais que proporcionam bom contato do eletrólito com o material, e boa difusão dos íons do eletrólito no material de eletrodo, levando a um uso mais eficiente do material ativo.

A estabilidade cíclica do material resulta fundamental para suas possíveis aplicações. Para estudar a mesma, os filmes depositados sobre placa de aço foram escolhidos para realizar os testes de estabilidade medidos a partir de contínuos ciclos de voltametria cíclica. Na Figura 4.12a se mostra o gráfico de estabilidade obtido para o material, resultando em 92,6 % de retenção da capacitância depois de 1000 ciclos de CV a  $20 \text{ mV s}^{-1}$ . A perda de estabilidade pode estar ocasionada pela degradação mecânica dos filmes depois da ciclagem. Outros fatores a considerar na perda da estabilidade, podem ser as reações irreversíveis do material e o bloqueio de sítios ativos, questões que levam ao aumento da resistência no material. Sendo assim, a técnica de impedância eletroquímica resulta adequada para estudar estes processos. Para isso, foram realizadas medidas de impedância (OCP) acompanhando o teste de estabilidade.

Na Figura 4.12b se observa que acontece um aumento da resistência de transferência de cargas na medida que os filmes são ciclados. Dito comportamento pode ser avaliado a partir do maior diâmetro do semicírculo no gráfico de impedância complexa, indicando que o transporte de elétrons encontra-se dificultado. Não obstante também pode observar-se, que a pesar do aumento da resistência de transferência de cargas, as características capacitivas do material no foram perdidas. Esta afirmação pode ser justificada considerando a inclinação semelhante na região de baixas frequências para a amostra ciclada e sem ciclar.

Figura 4.12- Desempenho cíclico dos filmes de CoOOH depositados em placa de aço (a)  
Inserido: VC do primeiro ciclo e o ciclo 1000. Gráfico de Nyquist para os filmes ciclados  
e sem ciclar (b)



Fonte: Do autor

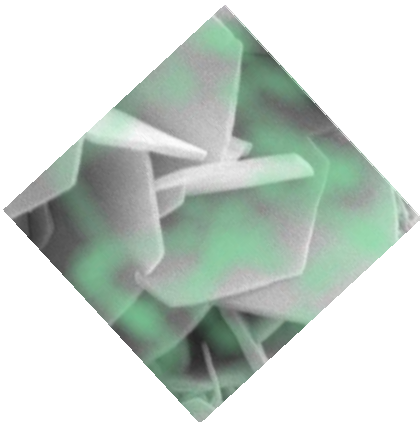


Este fato é confirmado a partir do cálculo do parâmetro  $\alpha$  que indica o desvio do comportamento ideal capacitivo e que é calculado pela expressão  $Z''(\omega) = \frac{1}{(jC\omega)^\alpha}$  onde  $\alpha$  adota valores entre 0 e 1 (SEGALINI *et al.*, 2010; YANG, CHUNZHEN *et al.*, 2013). O parâmetro  $\alpha$  se obtém da inclinação de um gráfico  $\log(Z'')$  vs  $\log(f)$ . Os valores calculados foram 0,764, 0,752 e 0,749 para a amostra sem ciclar, depois de 500 ciclos e 1000 ciclos respectivamente confirmando a estabilidade dos filmes depositados sobre placa de aço.

De maneira geral, a partir da rota estabelecida neste trabalho, a síntese do CoOOH foi bem sucedida. A mistura de sais de cloreto e nitrato de cobalto, permitiram seu uso como fonte de íons  $\text{Co}^{2+}$  e solução eletrólito na obtenção de  $\alpha\text{-Co(OH)}_2$  a partir do qual se obteve o CoOOH por oxidação eletroquímica. No estudo da influência do substrato no desempenho do CoOOH, se observou que os filmes cresceram em forma de nanofolhas perpendiculares e homogeneamente distribuídos sobre o aço (malha e placa). Para todas as condições foi constatado que o armazenamento de cargas acontece a partir de uma mistura de mecanismos, com predominância dos processos capacitivos ou de superfície. A morfologia dos filmes sobre aço, se mostra favorável à ocorrência de rápidas reações redox. Os filmes depositados sobre Ti mostraram maior resistência de transferência de cargas e conseqüentemente os valores da constante de relaxação foram maiores nesta condição. Já os filmes sobre placa de aço, apresentaram baixa resistência de transferência de carga e pequenos valores de constante de tempo. O valor de capacitância dos filmes de CoOOH sobre placa de aço foi de 614,32 F g<sup>-1</sup> e a estabilidade foi de 92,6 % depois de 1000 ciclos de CD.

Conforme os resultados anteriores, os filmes de CoOOH depositados em placa de aço são selecionados para dar continuidade na síntese dos filmes bicamadas.





## *Capítulo V*

---

*Obtenção e Caracterização  
dos filmes bicamada  
de  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  e  $\text{CoOOH}$*

---

# CAPÍTULO V:

---

## ***Obtenção e Caracterização de filmes bicamadas de oxihidróxido de cobalto e hidróxido de níquel***

---

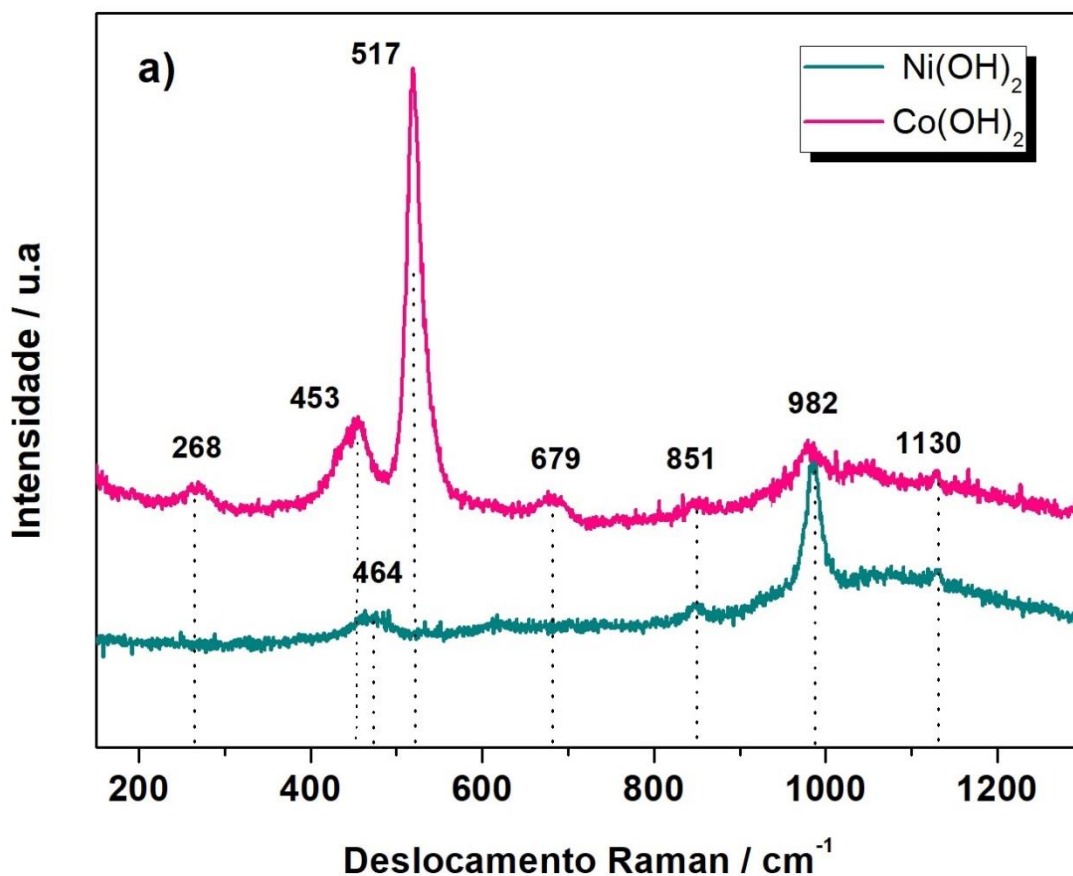
No presente Capítulo são apresentados e discutidos os resultados referentes à obtenção e caracterização dos filmes bicamadas formados pelo oxihidróxido de cobalto e o hidróxido de níquel. Os filmes foram obtidos em forma de camadas alternadas, usando o método de eletrodeposição, onde foi depositada uma primeira camada de  $\text{Co}(\text{OH})_2$  seguida de outra camada de  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ . A combinação inversa também foi obtida. Os filmes bicamadas foram submetidos a ciclagem em KOH ocasionando a oxidação eletroquímica do  $\text{Co}(\text{OH})_2$  para formar o  $\text{CoOOH}$ . Cada um dos componentes foi obtido a partir dos parâmetros experimentais discutidos nos Capítulos III e IV. Uma melhora na resposta dos eletrodos foi obtida a partir da sinergia na sua resposta eletroquímica graças à combinação de reações múltiplas redox envolvendo os dois componentes. Para fins comparativos também são usados os eletrodos formados por camadas simples de  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  e  $\text{CoOOH}$ .

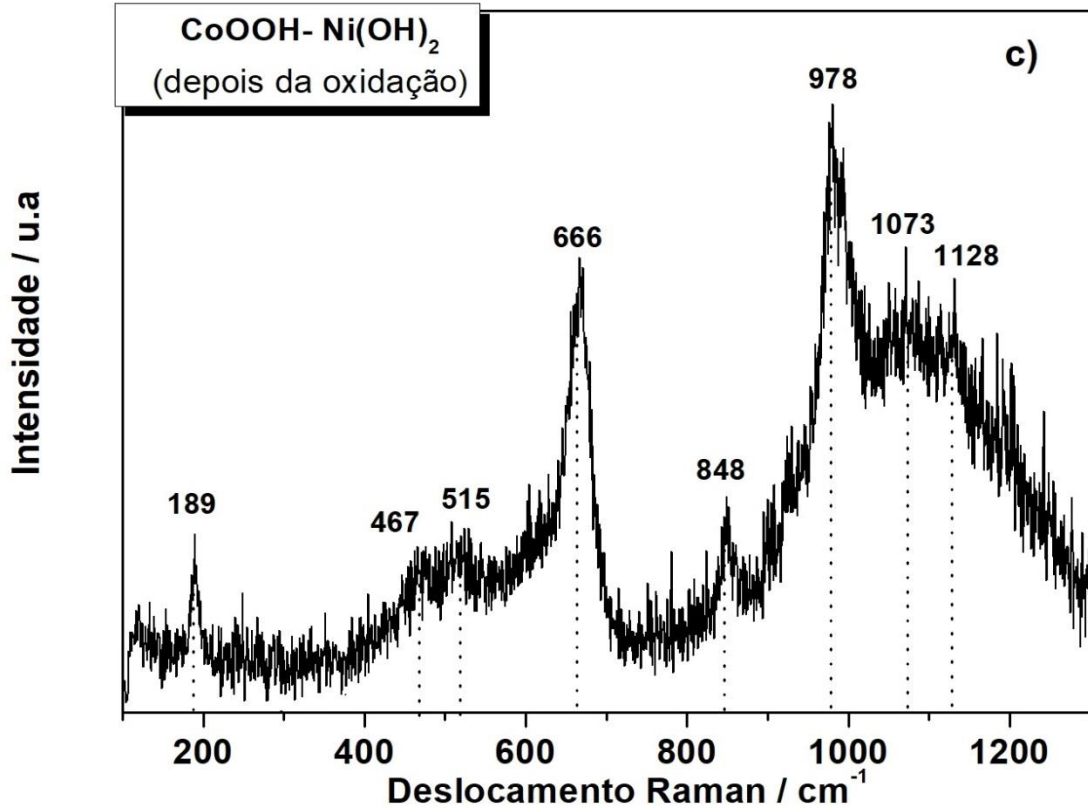
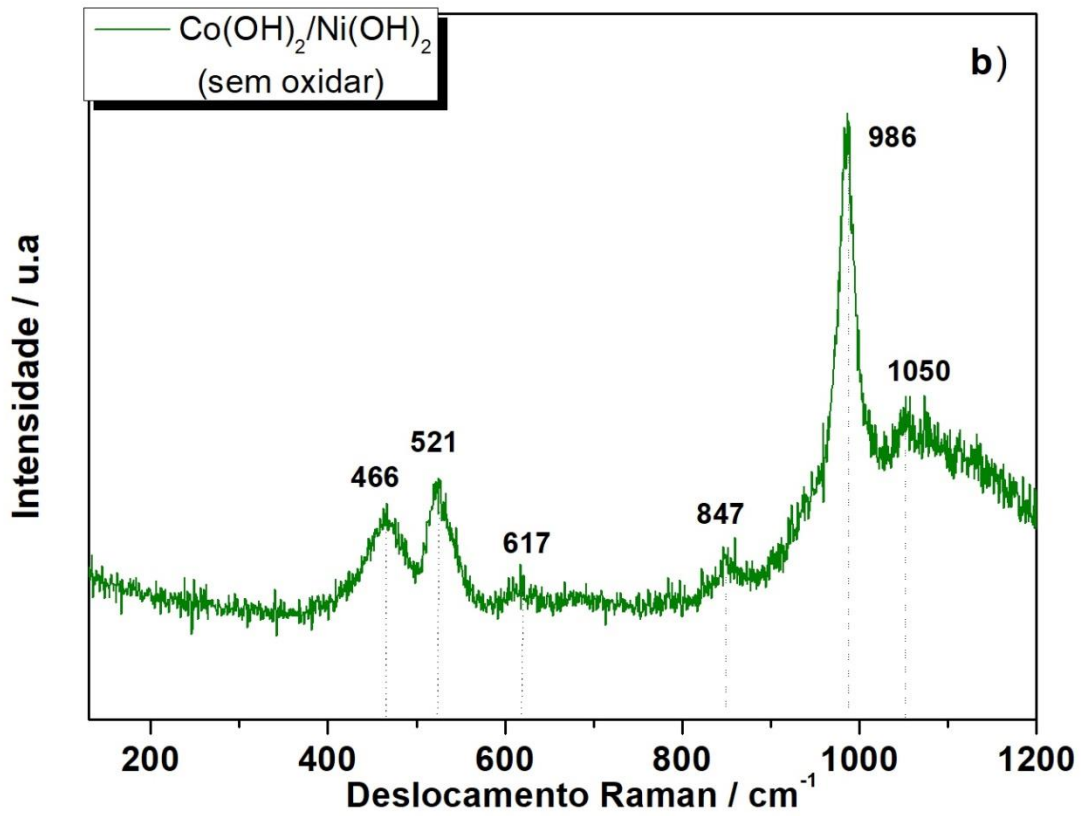
### **5.1. Caracterização por Espectroscopia Raman dos filmes bicamada**

Os espectros Raman dos filmes são mostrados na Figura 5.1. Na Figura 5.1a são apresentados os espectros dos filmes simples de  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  e  $\text{Co}(\text{OH})_2$ . A partir dos mesmos é confirmada que todas as bandas presentes correspondem somente aos hidróxidos de Ni e Co, sem formação de qualquer óxido ou oxihidróxido. Na Figura 5.1b, encontre-se o espectro correspondente aos filmes bicamadas de  $\text{Co}(\text{OH})_2/\text{Ni}(\text{OH})_2$  (sem oxidação). As bandas dos filmes bicamada dos hidróxidos coincidem com as dos hidróxidos simples. O modo de flexão (bending mode)  $\text{OMeO}$  (Me= Co, Ni) se observa na posição de  $466 \text{ cm}^{-1}$ . Uma intensa e altamente polarizada banda a  $521 \text{ cm}^{-1}$  é atribuída ao modo simétrico de alongamento  $\text{MeO}(\text{A}_g)$  (do inglês “symmetric stretching mode”) (NGUYEN; BOUDARD; JOA, 2017; YANG, JING *et al.*, 2010). Outra banda correspondente aos hidróxidos de Ni-Co em  $617 \text{ cm}^{-1}$  é provocada pelo modo  $\text{A}_{1g}$  dos hidróxidos em concordância com outros trabalhos

(NGUYEN; BOUDARD; JOA, 2017; SHIEH; DUFFY, 2002). Já a  $847\text{ cm}^{-1}$  aparece o modo de flexão Eg correspondente ao O-H. Outros modos de deformação O-H são observados na posição de  $986$  e  $1050\text{ cm}^{-1}$  de acordo com a publicação de Yang et al (YANG, JING *et al.*, 2010). Na literatura é encontrada certa divergência com respeito às bandas reportadas para cada material e sua posição, já que isto depende muito de qual estrutura está sendo analisada dependendo do polimorfismo do material. Como é conhecido, os hidróxidos em questão apresentam vários polimorfos, os quais tem a mesma formula mas estruturas diferentes. A presença das bandas assim como seu deslocamento, também é dependente dos substratos no quais são depositados os materiais e a quantidade depositada. Outras questões a considerar são o método de deposição, a influência de um cátion com respeito ao outro assim como o tamanho do cristalito e o estresse de rede (NGUYEN *et al.*, 2015).

**Figura 5.1- Espectro Raman dos hidróxidos simples  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  e (a), filmes bicamada  $\text{Co}(\text{OH})_2/\text{Ni}(\text{OH})_2$  sem oxidação eletroquímica (b) filme bicamada de oxihidróxido de cobalto- hidróxido de níquel (c)**





Fonte: Do autor

O espectro Raman na Figura 5.1c corresponde aos filmes bicamada depois de realizada a oxidação eletroquímica. O espectro mostra bandas nas posições de  $188\text{ cm}^{-1}$ ,  $467\text{ cm}^{-1}$ ,  $515\text{ cm}^{-1}$ ,  $666\text{ cm}^{-1}$ ,  $848\text{ cm}^{-1}$ ,  $978\text{ cm}^{-1}$ ,  $1073\text{ cm}^{-1}$  e  $1128\text{ cm}^{-1}$ . As bandas na posição de  $467\text{ cm}^{-1}$  e  $515\text{ cm}^{-1}$  correspondem à fase do hidróxido de níquel que não sofre oxidação nas condições estudadas, porém estas bandas são de menos intensidade que as encontradas na mesma posição nos filmes sem oxidar. Já a banda observada em  $666\text{ cm}^{-1}$  constitui a banda principal da fase CoOOH (YANG, JING *et al.*, 2010). Outras bandas correspondentes a esta fase são as encontradas em  $1073\text{ cm}^{-1}$  e  $1128\text{ cm}^{-1}$ . Em adição a banda em  $189\text{ cm}^{-1}$  não corresponde ao hidróxido de níquel nem ao oxihidróxido de cobalto. Esta banda pode dever-se a uma possível oxidação do CoOOH a  $\text{Co}_3\text{O}_4$  durante a realização do análises de Raman. Em alguns casos este efeito é ocasionado pelo tempo de exposição do filme ao laser, que provoca aquecimento local o que pode levar a um processo de oxidação adicional do material em testes muito prolongados (YANG, JING *et al.*, 2010).

## **5.2. Caracterização eletroquímica dos filmes bicamada**

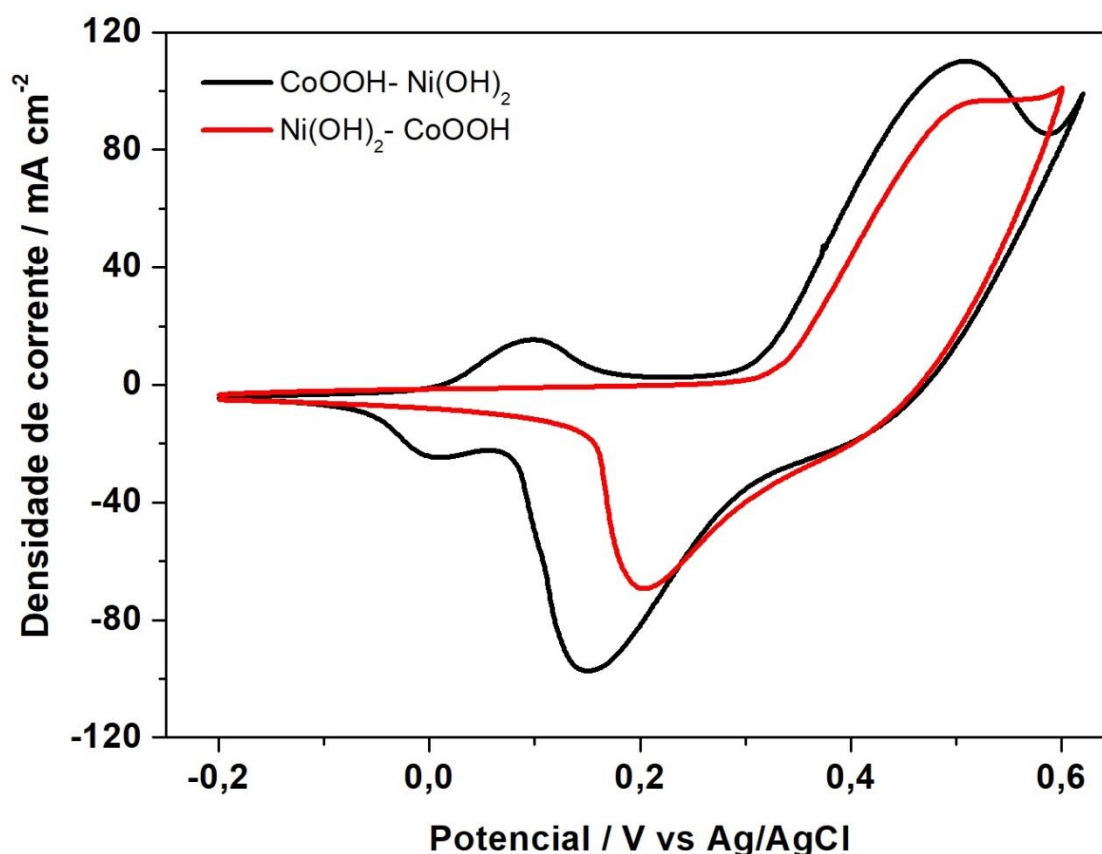
A caracterização eletroquímica dos filmes foi realizada por meio das técnicas de Voltametria Cíclica (VC), Carga- Descarga Galvanostática (CDG) e Impedância Eletroquímica (EIE). Inicialmente foram obtidos os voltamogramas dos filmes de  $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{CoOOH}$  (oxihidróxido de cobalto depositado sobre hidróxido de níquel) e  $\text{CoOOH}/\text{Ni}(\text{OH})_2$  (hidróxido de níquel depositado sobre oxihidróxido de cobalto) nas faixas de potenciais correspondentes e em diferentes velocidades de varredura com o objetivo de avaliar a atividade eletroquímica dos materiais.

Na Figura 5.2 se mostram os voltamogramas dos diferentes materiais. As curvas de VC dos filmes de  $\text{CoOOH}/\text{Ni}(\text{OH})_2$  evidenciam a presença de dois pares de picos redox, os quais estão aproximadamente nos mesmos potenciais da resposta redox dos componentes simples  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  e  $\text{CoOOH}$ . Este resultado evidencia que ambas as camadas do filme, contribuem à resposta redox. A corrente específica da reação redox do Co no filme bicamada é menor que a observada para o filme simples de  $\text{CoOOH}$ , devido à formação da fina camada interna. Por sua vez, a corrente específica da reação redox do Ni, incrementa sua resposta possivelmente pela formação de finas partículas de  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  distribuídas sobre as folhas de  $\text{CoOOH}$  levando a um aumento dos sítios ativos do material. Adicionalmente pode observar-

se que a faixa de potencial correspondente ao filme de  $\text{CoOOH}/\text{Ni}(\text{OH})_2$  é maior que a correspondente aos outros materiais, o que resulta muito positivo para a aplicação do material em dispositivos de armazenamento de energia.

Já nos filmes de  $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{CoOOH}$ , se observa somente a formação de um par de picos redox aproximadamente na posição do  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  simples, mais a resposta da corrente específica nos picos é maior que a obtida nos filmes de  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ , evidenciando a contribuição da camada de  $\text{CoOOH}$ . A menor resposta dos filmes  $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{CoOOH}$  quando comparado com os bicamadas de  $\text{CoOOH}/\text{Ni}(\text{OH})_2$  pode dever-se à diminuição na condutividade entre o filme-substrato coletor de corrente, provocado pela camada interna do  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ .

**Figura 5.2-** Voltamogramas dos filmes bicamadas de  $\text{CoOOH}/\text{Ni}(\text{OH})_2$  e  $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{CoOOH}$  na velocidade de varredura de  $20 \text{ mV s}^{-1}$

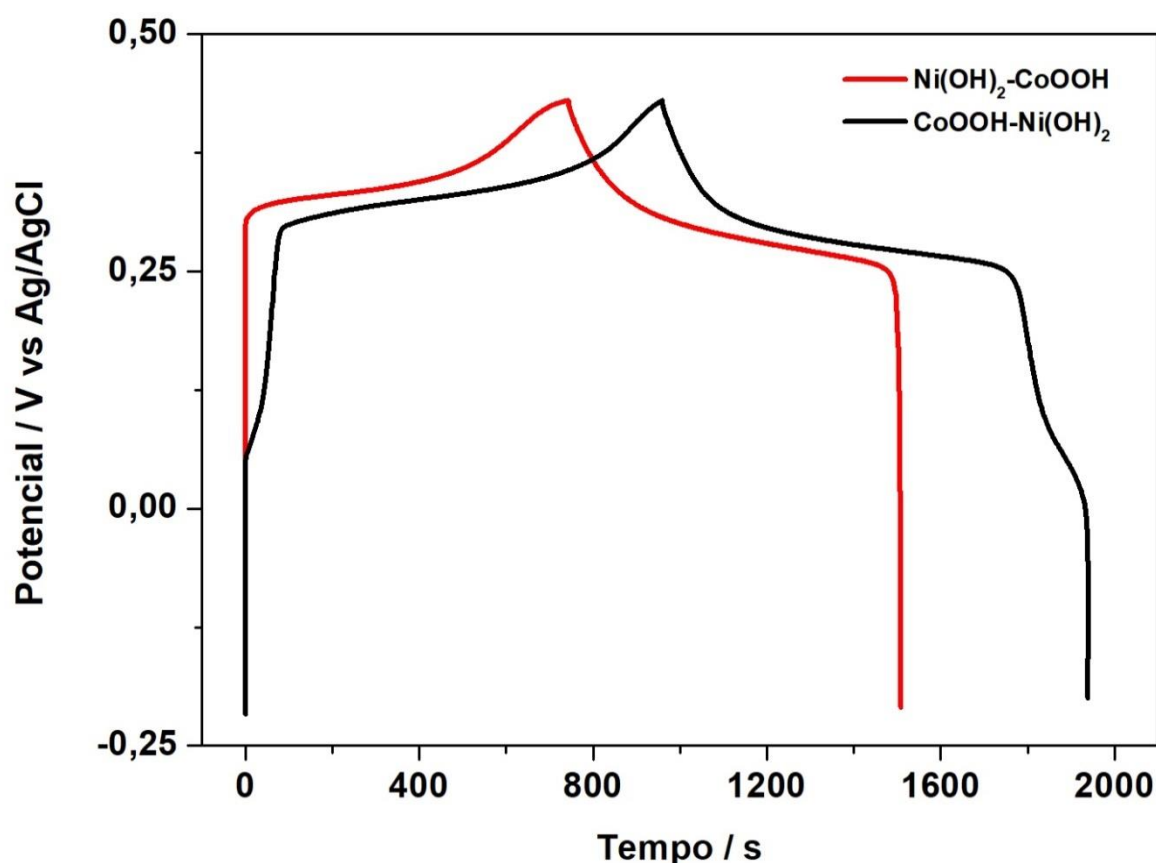


Fonte: Do autor

Para determinar os valores de capacitância específica dos filmes bicamadas, foram realizadas as medidas de CDG e as mesmas são mostradas na Figura 5.3. Os perfis mostram a presença de dois patamares na curva de CDG correspondes aos filmes de  $\text{CoOOH}/\text{Ni}(\text{OH})_2$  produto das reações redox dos dois componentes. As curvas dos outros filmes só mostram um

patamar. Outra questão também observada nas curvas de CD é referente à faixa de potencial na qual os filmes apresentam resposta eletroquímica. Ao igual que na VC, os filmes de CoOOH/Ni(OH)<sub>2</sub> respondem em uma faixa maior que a observada para os outros filmes. Os valores de capacitância foram calculados a partir da Equação 2.5. Os valores de capacitância específica calculados foram 1795 Fg<sup>-1</sup> e 1314 Fg<sup>-1</sup> a 1,0 mA cm<sup>-2</sup> para os filmes de CoOOH/Ni(OH)<sub>2</sub> e Ni(OH)<sub>2</sub>/CoOOH, respectivamente. Os valores maiores para os filmes de CoOOH/Ni(OH)<sub>2</sub> podem dever-se à maior contribuição dos materiais eletroativos e particularmente do Ni(OH)<sub>2</sub> que fica depositado sobre o CoOOH aumentando os sítios ativos do primeiro. Este resultado claramente evidencia a vantagem de combinar reações redox múltiplas para obter novos materiais com potencialidades no armazenamento de energia.

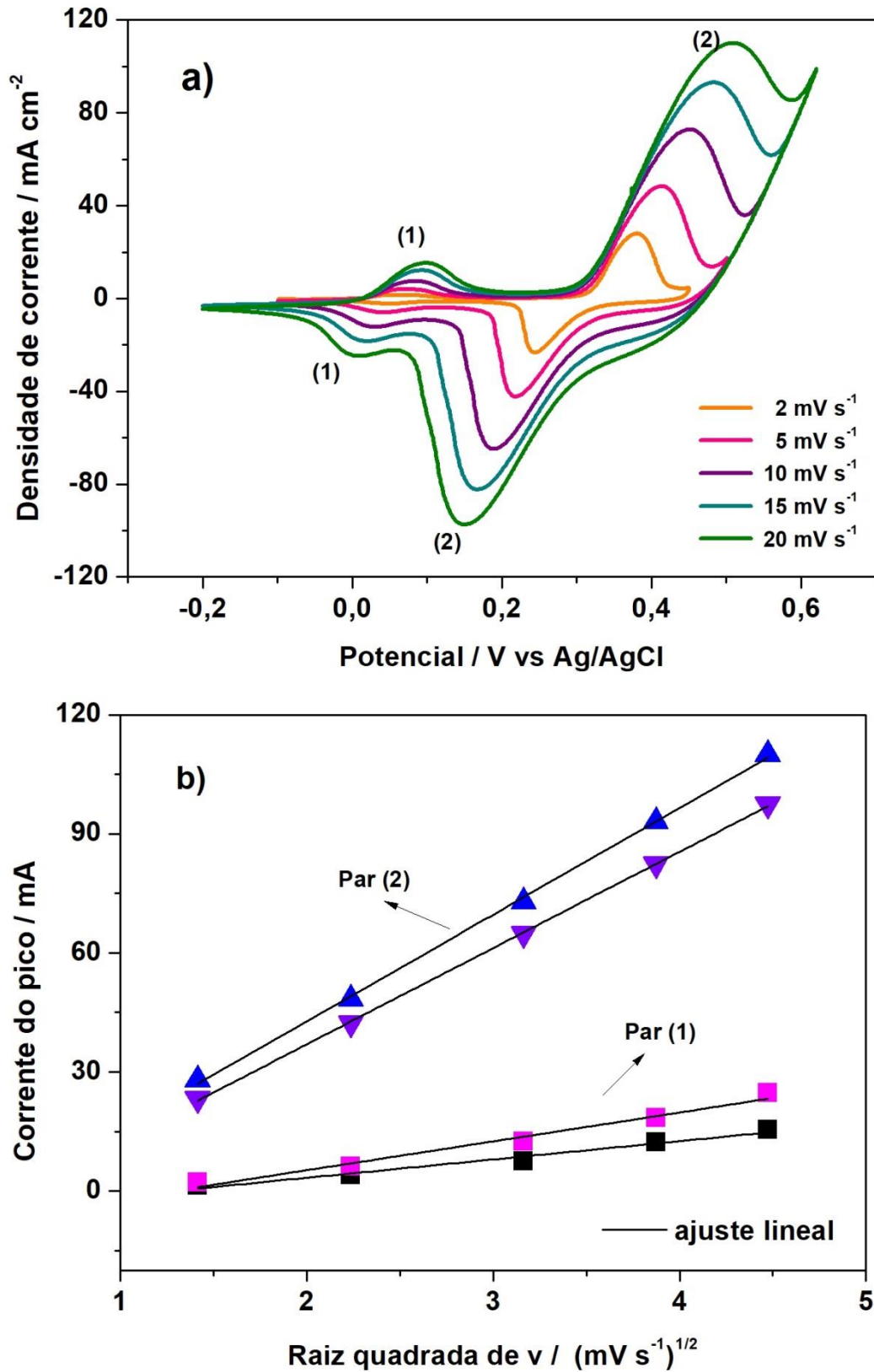
**Figura 5.3- Curvas de Carga- Descarga Galvanostática dos filmes CoOOH/Ni(OH)<sub>2</sub> e Ni(OH)<sub>2</sub>/CoOOH em uma densidade de corrente de 1,0 mA cm<sup>-2</sup>**



Fonte: Do autor



Figura 5.4- Voltamograma cíclico dos filmes de CoOOH/Ni(OH)<sub>2</sub> em diferentes velocidades de varredura (a). Dependência da corrente dos picos com a raiz quadrada da velocidade de varredura (b)



Fonte: Do autor

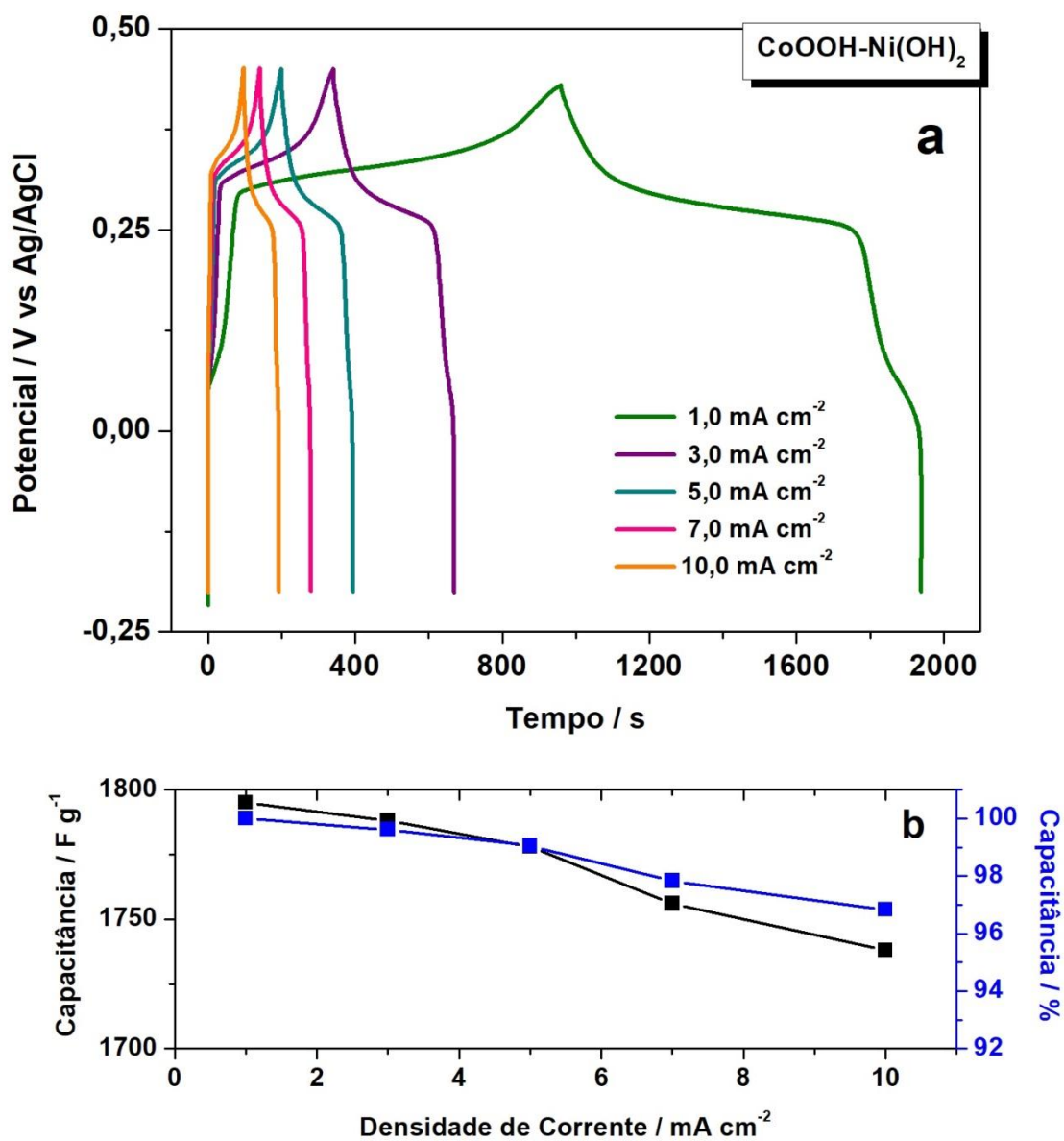


Para aprofundar nas características eletroquímicas dos filmes de  $\text{CoOOH/Ni(OH)}_2$ , se realizou um estudo de voltametria cíclica em diferentes velocidades de varredura, que pode ser observado na Figura 5.4a. Os perfis mostram um deslocamento dos picos redox e incremento na corrente específica com o incremento da velocidade de varredura, evidenciando a natureza quase reversível das reações redox. A polarização dos eletrodos a maiores velocidades também resulta em um incremento na diferença de potenciais entre os picos anódico e catódico. A preservação da forma dos voltamogramas indica fácil difusão de íons  $\text{OH}^-$  nos filmes possivelmente devido à estrutura lamelar dos materiais em questão que facilita a difusão de íons. Na Figura 5.4b se mostra a dependência da corrente dos picos anódico e catódico com a raiz quadrada da velocidade de varredura. Como pode observar-se existe uma dependência linear para os dois pares de picos de oxi-redução, indicando que as reações que acontecem no material são processos controlados por difusão.

O armazenamento de carga com o aumento da corrente constitui um parâmetro importante na aplicabilidade do material já que determina sua capacidade de desempenho. Na Figura 5.5a são mostradas as curvas de CD do  $\text{CoOOH/Ni(OH)}_2$  quando a corrente se incrementa desde  $1,0 \text{ mA cm}^{-2}$  até  $10 \text{ mA cm}^{-2}$ . Na Figura 5.5b se encontra representada a variação da capacitância com a densidade de corrente, assim como a porcentagem de retenção. Resulta destacável a elevada porcentagem de retenção da capacitância dos filmes. Quando a densidade de corrente aumenta dez vezes seu valor. Para  $10 \text{ mA cm}^{-2}$  foi logrado 96,82 %, indicando boa capacidade de armazenamento de carga a elevadas taxas de carga-descarga ainda mais, quando este valor é comparado com os obtidos para os componentes simples, no caso, 89 % de retenção para o  $\text{CoOOH}$  e 81 % para o  $\text{Ni(OH)}_2$ . Os valores de capacitância calculados foram de  $1795 \text{ F g}^{-1}$ ,  $1788 \text{ F g}^{-1}$ ,  $1778 \text{ F g}^{-1}$ ,  $1756 \text{ F g}^{-1}$  e  $1738 \text{ F g}^{-1}$  para  $1,0 \text{ mA cm}^{-2}$ ,  $3,0 \text{ mA cm}^{-2}$ ,  $5,0 \text{ mA cm}^{-2}$ ,  $7,0 \text{ mA cm}^{-2}$  e  $10 \text{ mA cm}^{-2}$  respectivamente.

Estes resultados são comparáveis com outros trabalhos já reportados onde foram estudados filmes com estrutura em bicamadas. Zheng et al (ZHENG *et al.*, 2010) estudaram filmes multicamadas com diferentes combinações de  $\text{CoOOH}$  e  $\text{MnO}_2$  obtendo resultados superiores para os filmes com uma primeira camada de  $\text{CoOOH}$  e encima outra de  $\text{MnO}_2$ . Primeiro o  $\text{CoOOH}$  foi eletrodepositado sobre ITO. Depois os filmes assim formados, foram colocados em uma solução com nanofolhas esfoliadas de  $\text{MnO}_2$  que permitiu a deposição destas sobre o  $\text{CoOOH}$ . Os estudos eletroquímicos indicaram que a camada de  $\text{CoOOH}$  é um ponto-chave em oferecer a excelente atividade eletroquímica nos filmes multicamadas, uma vez que fornece uma grande área superficial para a dispersão das nanofolhas de  $\text{MnO}_2$ . Os valores obtidos foram de  $507 \text{ F g}^{-1}$  a  $1 \times 10^5 \text{ A cm}^{-2}$ . Outro trabalho interessante foi publicado

Figura 5.5- (a) Curvas de carga- descarga dos filmes de  $\text{CoOOH}/\text{Ni}(\text{OH})_2$  e (b) Capacitância dos filmes para diferentes densidades de corrente



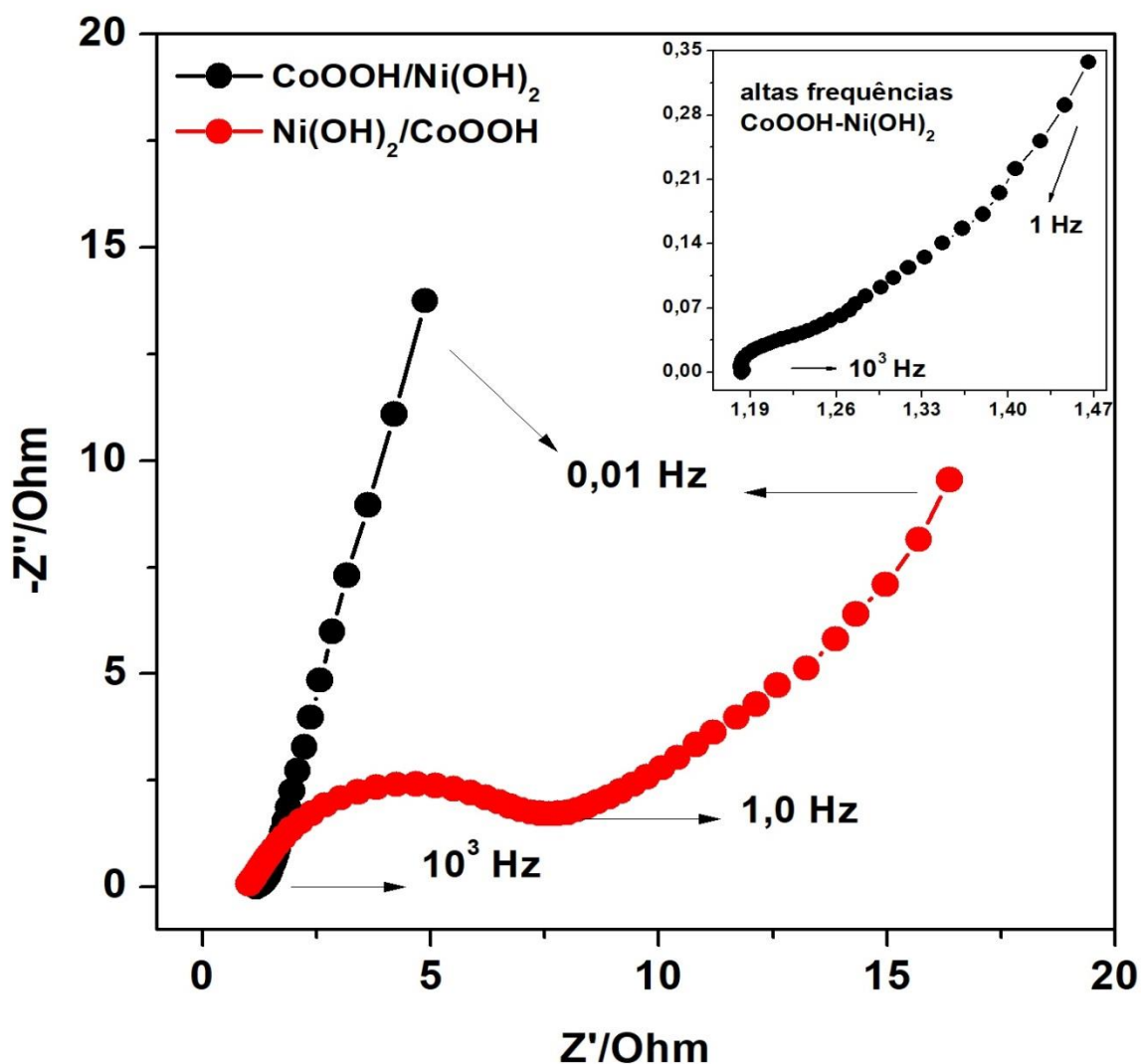
Fonte: Do autor

por Li et al. (LI, MIN *et al.*, 2015) onde prepararam um material composto de nanotubos de carbono encima dos quais é depositado o oxihidróxido de Co-Ni usando o método de deposição química. O composto mostrou uma elevada capacitância de  $853 \text{ F g}^{-1}$  a  $5 \text{ mV s}^{-1}$  e 75 % de retenção com o aumento de 10 vezes a densidade de corrente. A estabilidade cíclica foi de 100 % depois de 10000 ciclos de VC. Mais recentemente Nguyen et al (NGUYEN *et al.*, 2017) prepararam filmes bicamada de  $\text{Ni}(\text{OH})_2\text{-Co}(\text{OH})_2$  em substrato de aço, pelo método de eletrodeposição. A resposta eletroquímica superior dos filmes com capacitância

específica de  $1564 \text{ F g}^{-1}$  a  $1 \text{ A g}^{-1}$  pode relacionar-se às decorrentes reações redox das espécies metálicas presentes nos filmes lamelares. Até onde conhecemos, não tem sido reportados na literatura filmes de  $\text{CoOOH}/\text{Ni}(\text{OH})_2$  a partir da rota e com o desenho proposto em nosso trabalho, fazendo deste, um promissório material para dispositivos de armazenamento de energia, mostrando as vantagens de combinar as diferentes químicas redox dos materiais na procura de uma resposta eletroquímica superior.

A caracterização a partir da EIE foi realizada na faixa de frequência de  $10^3 \text{ Hz}$  até  $0,01 \text{ Hz}$ , em uma amplitude de  $10 \text{ mV}$ , em regime de Potencial de Circuito Aberto com  $300 \text{ s}$  de pré-tratamento para estabilização do sistema. Na Figura 5.6 encontra-se representado o gráfico de Nyquist para os filmes obtidos nas diferentes condições.

**Figura 5.6- Diagrama de Nyquist para os filmes bicamadas de  $\text{CoOOH}/\text{Ni}(\text{OH})_2$  e  $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{CoOOH}$ . Inserido região de altas frequências nos filmes de  $\text{CoOOH}/\text{Ni}(\text{OH})_2$**



Fonte: Do autor

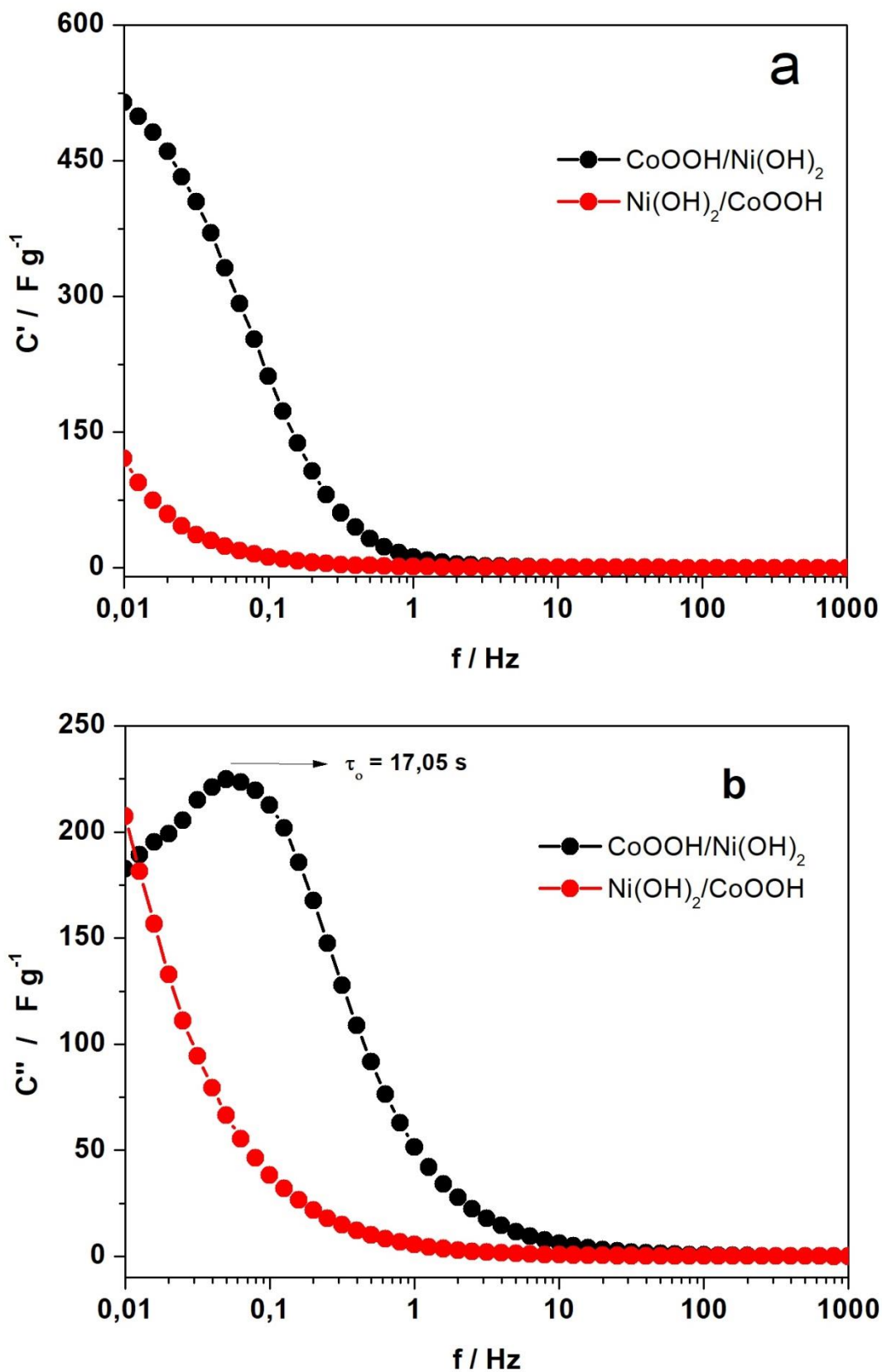
Na região de altas frequências para os dois filmes são observados a formação de um semicírculo associado com processos de transferência de cargas. Como pode apreciar-se este processo é mais acentuado nos filmes de  $\text{Ni(OH)}_2/\text{CoOOH}$ . A resistência de transferência de cargas ( $R_{ct}$ ) pode ser determinada semi quantitativamente do intercepto do semicírculo com o eixo da impedância real. Os valores determinados foram de 7,45  $\Omega$  e 0,12  $\Omega$  para o  $\text{Ni(OH)}_2/\text{CoOOH}$  e  $\text{CoOOH}/\text{Ni(OH)}_2$ , respectivamente. Evidentemente nos filmes  $\text{Ni(OH)}_2/\text{CoOOH}$  existe uma grande limitação na cinética de transferência de elétrons da reação redox na interfase eletrodo- eletrólito que resulta em um desempenho eletroquímico menor. Igualmente existe uma dependência do comportamento dos filmes bicamadas com respeito da composição da camada mais externa, sendo a resposta dos filmes  $\text{Ni(OH)}_2/\text{CoOOH}$  muito parecida à do  $\text{CoOOH}$ , e inversamente, os filmes de  $\text{CoOOH}/\text{Ni(OH)}_2$  respondem mais semelhantemente com o  $\text{Ni(OH)}_2$ .

Na região de baixas frequências tem lugar a formação de uma linha com maior inclinação para os filmes de  $\text{CoOOH}/\text{Ni(OH)}_2$  indicando menor resistência de difusão e melhor comportamento capacitivo. Para os filmes de  $\text{Ni(OH)}_2/\text{CoOOH}$  o angulo desta reta é de aproximadamente 45° sugerindo que na faixa de frequência estudada o processo é dominado por difusão. No entanto, o comportamento capacitivo e a validade do material para aplicações em dispositivos de armazenamento de energia, como já foi explicado nos capítulos anteriores, são mais bem interpretados a partir da conversão dos dados de impedância em capacitância e potência complexa.

Na Figura 5.7 se mostra o comportamento da capacitância real e imaginária com a frequência para os filmes bicamada. Da Figura 5.7a correspondente à dependência da capacitância real com a frequência se observa que os filmes de  $\text{CoOOH}/\text{Ni(OH)}_2$  atingem o máximo valor capacitância na região de baixas frequências sendo que para 0,01 Hz o valor determinado foi de 514  $\text{F g}^{-1}$ . Já nos filmes de  $\text{Ni(OH)}_2/\text{CoOOH}$  o valor de capacitância determinado foi de 120,7  $\text{F g}^{-1}$ .

Também foi possível determinar o valor da constante de tempo de relaxação  $\tau_0$  a partir da frequência do pico no gráfico de  $C''$  vs  $f$  mostrado na Figura 5.7b. A mesma, para os filmes de  $\text{CoOOH}/\text{Ni(OH)}_2$  foi de 17,05 s. Esta variável encontra-se relacionada ao transporte de íons e desempenho do eletrodo. Já nos filmes de  $\text{Ni(OH)}_2/\text{CoOOH}$  não foi possível determinar  $\tau_0$  na faixa de frequência estudada, sugerindo que para o tempo no qual foi realizado o estudo, os processos de difusão de íons e transferência de cargas não foram concluídos como sugere o gráfico de impedância complexa na Figura 5.7a.

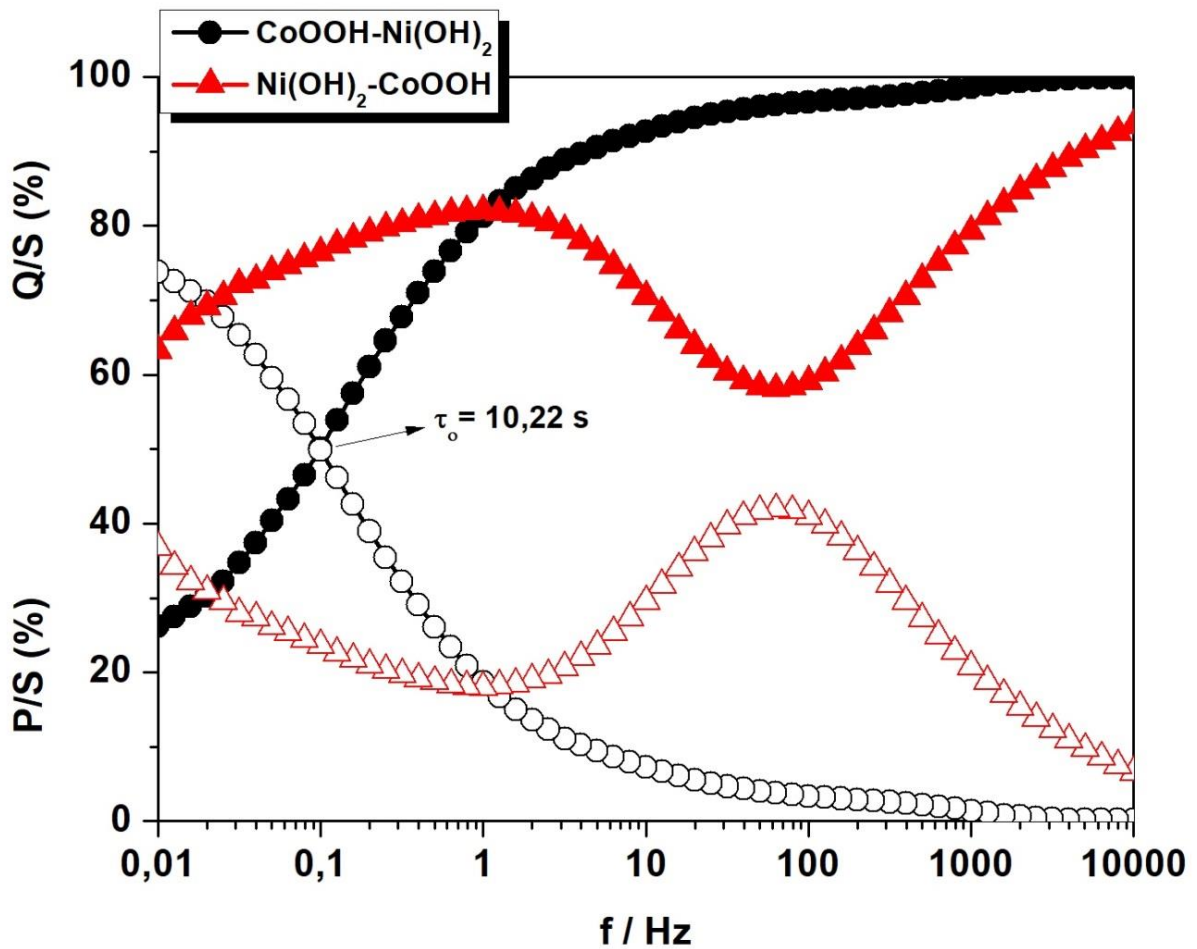
Figura 5.7- Dependência da capacitância real (a) e imaginária (b) com a frequência nos filmes de  $\text{CoOOH}/\text{Ni}(\text{OH})_2$  e  $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{CoOOH}$



Fonte: Do autor

Na Figura 5.8 encontra-se representado o comportamento da potência complexa com a frequência, dos eletrodos de  $\text{CoOOH}/\text{Ni}(\text{OH})_2$  e  $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{CoOOH}$ . Confirmando a informação obtida da capacitância complexa, é possível observar nos filmes de  $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{CoOOH}$ , que na faixa de frequência estudada os mesmos não transitam para um estado capacitivo. Na região de altas frequências a potencia ativa (características resistivas) domina a resposta de potência e diminui com a diminuição da frequência, incrementando-se a potência reativa até aproximadamente 100 Hz. A partir deste valor a potência ativa volta a dominar a resposta de potência e conseqüentemente a potência reativa diminui sem acontecer intercepção entre as curvas. Nestas condições, os filmes não atingem o máximo de desempenho e também não é possível calcular  $\tau_o$ .

**Figura 5.8- Potência reativa (P/S) e potência ativa (Q/S) normalizadas vs frequência, para os eletrodos de  $\text{CoOOH}/\text{Ni}(\text{OH})_2$  e  $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{CoOOH}$**



Fonte: Do autor

No caso dos filmes de  $\text{CoOOH/Ni(OH)}_2$  a potência ativa domina a resposta a altas frequências decrescendo com a diminuição de  $f$ . A tendência oposta é observada para a potência reativa ou caráter capacitivo que aumenta com a diminuição da frequência. A intercepção das curvas corresponde ao ponto ótimo de operação onde os eletrodos liberam energia armazenada e potência mais eficientemente. Da frequência onde acontece o intercepto (aproximadamente 0,1 Hz) pode calcular-se o valor de  $\tau_0$  que foi de 10,22 s. Também se pode ressaltar que a 0,01 Hz os eletrodos tem uma resposta capacitiva de 75 % sendo adequados para aplicações em dispositivos de armazenamento de energia.

De forma geral, podemos resumir que os elevados valores de capacitância e bom desempenho eletroquímico dos filmes de  $\text{CoOOH/Ni(OH)}_2$  podem ser explicados pelos seguintes méritos: a) o crescimento direito dos filmes sobre o substrato, sem uso de aditivos ou complexantes, favorece a boa condutividade e difusão de espécies ativas, segurando uma rápida transferência de íons e maior acessibilidade aos íons  $\text{OH}^-$  na estrutura do material. b) rica química redox dos íons de Ni e Co favorecendo as reações múltiplas redox e a sinergia entre os componentes.

### **5.3. Dispositivo supercapacitor simétrico**

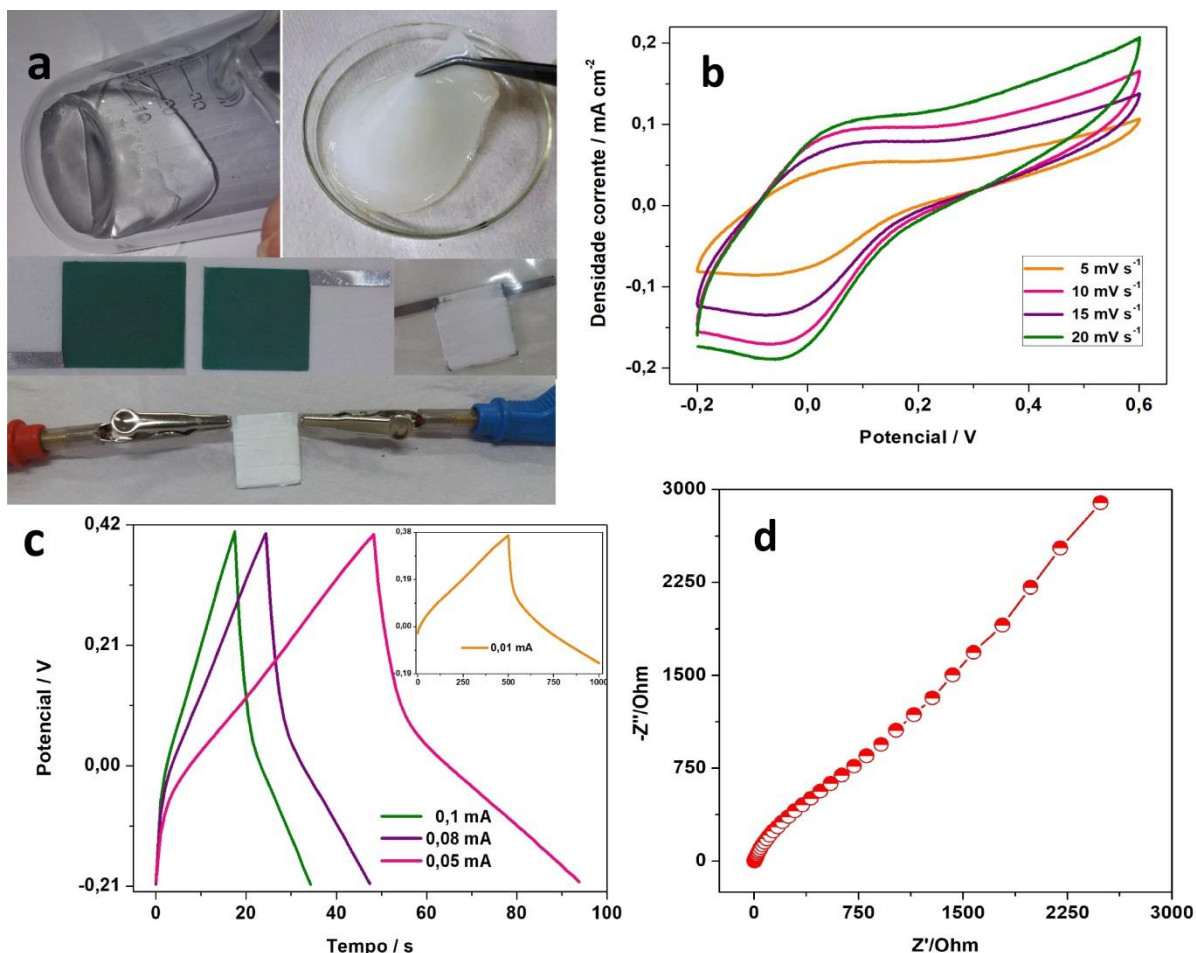
Para verificar a utilização prática do material de eletrodo, foi montado um supercapacitor em estado sólido (solid- state supercapacitors) onde os eletrodos tanto positivo como negativo foram compostos de  $\text{CoOOH/Ni(OH)}_2$  e foi usado gel de  $\text{KOH/PVA}$  como eletrólito.

Na Figura 5.9a se encontram imagens da configuração do dispositivo. O uso de eletrólito em gel acelera o avanço no campo dos supercapacitores em estado sólido, já que ele desempenha funções tais como separador, eletrólito e aglutinante. Isto possibilita a obtenção de dispositivos flexíveis, transparentes e planares (PENG, XU *et al.*, 2016). Nesta configuração, é usado o PVA como matriz polimérica e o KOH como eletrólito para aportar os íons móveis.

Na Figura 5.9b se mostram os voltamogramas a diferentes velocidades de varredura do dispositivo. Como pode observar-se as curvas de VC apresentam formação de picos redox confirmando a resposta dos eletrodos de  $\text{CoOOH/Ni(OH)}_2$ . A forma das curvas é preservada com o aumento da velocidade de varredura, o que sugere bom comportamento capacitivo do dispositivo simétrico.



Figura 5.9- (a) Imagens dos componentes e do dispositivo simétrico  $\text{CoOOH}/\text{Ni}(\text{OH})_2//\text{CoOOH}-\text{Ni}(\text{OH})_2$ , (b) Curvas de VC nas diferentes velocidades de varredura, (c) Curvas de CDG nas diferentes correntes, (d) Gráfico de Nyquist



Fonte: Do autor

As medidas de carga- descarga do dispositivo foram realizadas para diferentes correntes e são mostradas na Figura 5.9c. Pode observar-se que as curvas tem aparência triangular o que sugere boa resposta I/V e boa reversibilidade eletroquímica nos processos de carga-descarga. A partir dos dados das medidas de CDG foram calculados os valores de energia e potência para o supercapacitor simétrico. As mesmas podem encontra-se na Tabela 5.1.

Dos resultados observados na Tabela 5.1, é possível concluir que o desempenho do dispositivo, em termos quantitativos, não é satisfatório, em vista dos baixos valores obtidos de densidade de energia e potência. Estes resultados podem estar associados ao uso da uma configuração simétrica que limita a faixa de potencial operacional do dispositivo. A partir do



fato de que uma das limitações dos óxidos e hidróxidos de metais de transição de conjunto com eletrólitos aquosos é precisamente a limitação da voltagem da célula quando comparados com os eletrólitos orgânicos ou líquidos iônicos. No entanto, para obter maiores janelas de potenciais, o design assimétrico pode ser recomendado. Estudos publicados recentemente (DU *et al.*, 2018; LE COMTE; BROUSSE; BÉLANGER, 2016; LIANG *et al.*, 2018; SHAHROKHIAN; RAHIMI; MOHAMMADI, 2017; XUE BAI *et al.*, 2017) mostram os resultados da combinação de hidróxidos e óxidos de metais de transição com materiais de carbono, em uma configuração assimétrica do supercapacitor. O intuito é combinar os diferentes mecanismos de armazenamento de energia destes materiais a partir da combinação de reações múltiplas redox e dupla camada elétrica, e a extensão da faixa de potencial, obtendo como resultados elevados valores de energia e potência.

**Tabela 5.1. Parâmetros eletroquímicos do supercapacitor simétrico  
CoOOH/Ni(OH)<sub>2</sub>//CoOOH/Ni(OH)<sub>2</sub>**

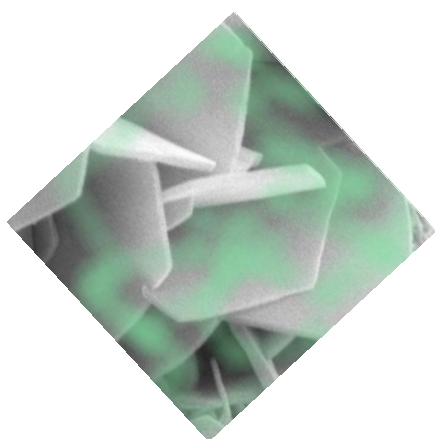
<b>I</b> (mA cm <sup>-2</sup> )	<b>E</b> (mW h kg <sup>-1</sup> )	<b>P</b> (W kg <sup>-1</sup> )	<b>η</b> (%)
<b>0,1</b>	48	10,21	97
<b>0,08</b>	52	8,13	95
<b>0,05</b>	64	5,04	95
<b>0,01</b>	153	1,09	101

Na Figura 5.9d se encontra o gráfico de Nyquist do dispositivo simétrico, onde pode apreciar-se uma resposta típica de um supercapacitor, onde na região de altas frequências tem lugar a formação de um incipiente semicírculo, correspondente à resposta resistiva do material. Conforme diminui a frequência ocorre um aumento na resposta capacitiva do material representada pela formação de uma linha na região de baixas frequências. De forma geral os valores de resistência são elevados e o ângulo de fase é baixo, o qual é negativo para o desempenho do dispositivo. Embora o desempenho do dispositivo não seja satisfatório, existe uma confirmação da resposta dos filmes bicamadas como material de eletrodo para supercapacitores.

Resumindo, as possíveis causas para o desempenho reduzido do dispositivo, podem estar primeiro na configuração simétrica adotada, onde existe limitação na janela de potencial

de operação do dispositivo. Segundo, os elevados valores de resistência obtida podem dever-se à pequena quantidade de material ativo nos eletrodos (aproximadamente 6 mg por eletrodo) em uma área de 4 cm<sup>2</sup> onde pode acontecer que não exista uma adequada interconexão do material ativo que favoreça o transporte de elétrons até o substrato coletor de corrente. Terceiro, o uso do PVA+KOH como eletrólito, contribui ao aumento dos processos resistivos devido a maior viscosidade quando comparado com os eletrólitos aquosos.

Dados os resultados obtidos, é necessária a otimização do desenho do dispositivo com vistas em melhorar o desempenho do mesmo e desta forma, poder usar as potencialidades do material preparado neste trabalho, como eletrodo para dispositivos de armazenamento de energia.



# *Conclusões*

---

# CONCLUSÕES

---

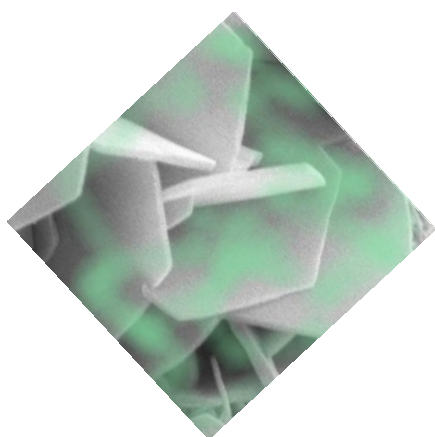
Em este trabalho foram obtidos satisfatoriamente filmes de  $\text{Ni(OH)}_2$  via eletrodeposição. A temperatura de eletrodeposição resultou ser um parâmetro fundamental na síntese dos filmes de  $\text{Ni(OH)}_2$ . Esta variável exerce uma forte influencia nas características morfológicas e estruturais do material, levando a um desempenho eletroquímico marcadamente diferente dos filmes depositados as mais baixas temperaturas e os depositados a temperatura ambiente. A partir da caracterização eletroquímica, foi possível estudar os mecanismos que contribuem ao armazenamento de cargas do material, determinando-se que de forma geral, em todas as condições, os filmes armazenam carga, a partir, tanto de processos controlados por difusão de íons, como de processos capacitivos. Esta mistura de mecanismos de armazenamento pode relacionar-se à estrutura cristalina desenvolvida pelo material. Os filmes formados a  $10\text{ }^\circ\text{C}$  mostraram desempenho eletroquímico superior, com elevado valor de capacitância específica de  $2549\text{ F g}^{-1}$  a  $1\text{ mA cm}^{-2}$ , o que levou a seleção destes para sintetizar os filmes bicamadas.

Novamente o método de eletrodeposição foi empregado para a síntese do  $\text{CoOOH}$  usando uma mistura de sais de cloreto e nitrato de cobalto. Esta mistura de sais foram usadas como fonte de íons  $\text{Co}^{2+}$  e eletrólito suporte na obtenção de  $\alpha\text{-Co(OH)}_2$  a partir do qual se obteve o  $\text{CoOOH}$  por oxidação eletroquímica. O estudo da influência do substrato revelou que a morfologia dos filmes depositados sobre aço, resultou mais favorável para a ocorrência de rápidas reações redox. Estes filmes apresentaram baixa resistência de transferência de carga e pequenos valores de constante de tempo. O valor de capacitância dos filmes de  $\text{CoOOH}$  sobre placa de aço foi de  $614,32\text{ F g}^{-1}$  e a estabilidade foi  $92,6\%$  depois de 1000 ciclos de CD.

Uma nova arquitetura de filmes bicamadas de  $\text{Ni(OH)}_2$  e  $\text{CoOOH}$  foi preparada com sucesso a partir do método de eletrodeposição em substrato de aço. O estabelecimento de novas rotas de sínteses e o estudo das condições de deposição dos componentes simples  $\text{Ni(OH)}_2$  e  $\text{CoOOH}$  permitiram obter os filmes bicamadas com desempenho eletroquímico superior. Os filmes com  $\text{Ni(OH)}_2$  depositados sobre  $\text{CoOOH}$  manifestaram elevados valores de capacitância específica e retenção da capacitância, de  $1795\text{ F g}^{-1}$  e  $96,82\%$  a  $10\text{ mA cm}^{-2}$

respectivamente. Estes resultados podem estar relacionados ao crescimento direito dos filmes de CoOOH sobre o substrato, sem uso de aditivos ou complexantes, o que favorece a boa condutividade. Em adição, a camada de Ni(OH)<sub>2</sub> sobre o CoOOH, pode levar a um aumento dos sítios ativos redox, permitindo uma maior difusão de espécies eletroativas e assim segurando uma rápida transferência de íons.

Foi desenvolvida uma metodologia para avaliar eletroquimicamente os materiais desenvolvidos neste trabalho, a partir da Capacitância Complexa e a Potência Complexa.



---

*Referências  
Bibliográficas*

---

# Referências Bibliográficas

---

ADÁN-MÁS, A. et al. Enhancement of the Ni-Co hydroxide response as Energy Storage Material by Electrochemically Reduced Graphene Oxide. **Electrochimica. Acta**, v. 240, p. 323–340, 2017.

AGHAZADEH, M. et al. Electrochemical preparation of  $\alpha$ -Ni(OH)<sub>2</sub> ultrafine nanoparticles for high-performance supercapacitors. **J. Solid State Electrochem**, v. 18, p. 1569–1584, 2014.

AGUILERA, L. et al. Cabbage-like  $\alpha$ -Ni(OH)<sub>2</sub> with a good long-term cycling stability and high electrochemical performances for supercapacitor applications. **Chem. Phys. Lett**, v. 677, p. 75–79, 2017.

AGUILERA, L. et al. Understanding electrochemical performance of Ni(OH)<sub>2</sub> films: a study contributions to energy storage. **J. Solid State Electrochem**, 2017. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s10008-017-3737-6>

AKINWOLEMIWA, B. et al. Mechanisms and Designs of Asymmetrical Electrochemical Capacitors. **Electrochim. Acta**, v. 247, p. 344–357, 2017.

ARDIZZONE, S. et al. “Inner” and “outer” active surface of RuO<sub>2</sub> electrodes. **Electrochim. Acta**, v. 35, n. 1, p. 263–267, 1990.

AUGUSTYN, V. et al. Pseudocapacitive oxide materials for high-rate electrochemical energy storage. **Energy Environ. Sci**, v. 7, n. 5, p. 1597, 2014.

BADWAL, S. et al. Emerging electrochemical energy conversion and storage technologies. **Fron. Chem**, v. 2, p. 1–28, 2014.

BARD, A. J. et al. *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*. 2da. ed. USA: [s.n.], 2001.

BARDE, F. et al. New Approaches for Synthesizing  $\gamma$ -III-CoOOH by Soft Chemistry. **Chem. Mater**, v. 16, n. 2, p. 299–306, 2004.



BARMI, A. M. et al. Porous cobalt hydroxide nanosheets with excellent supercapacitive behavior. **Chem. Phys. Lett**, v. 541, n. 3, p. 65–69, 2012.

BREZESINSKI, T. et al. Ordered mesoporous  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> with iso-oriented nanocrystalline walls for thin-film pseudocapacitors. **Nat. Mater**, v. 9, n. 2, p. 146–151, 2010.

BREZESINSKI, T. et al. Templated Nanocrystal-Based Porous TiO<sub>2</sub> Films for Next-Generation Electrochemical Capacitors. **J. Amer. Chem. Soc**, v. 131, n. 5, p. 1802–1809, 2009.

BROWNSON, J. R.S.; LÉVY-CLÉMENT, C. Nanostructured  $\alpha$ - and  $\beta$ -cobalt hydroxide thin films. **Electrochim. Acta**, v. 54, n. 26, p. 6637–6644, 2009.

BUTEL, M. et al. Cobalt oxyhydroxides obtained by “chimie douce” reactions: structure and electronic conductivity properties. **Solid State Ionics**, v. 122, p. 271–284, 1999.

CASAS-CABANAS, M.; PALACÍN, M. R. Microstructural analysis of nickel hydroxide: Anisotropic size versus stacking faults. **Powder Diffr**, v. 20, p. 334–344, 2005.

CASERO, E. et al. Differentiation between graphene oxide and reduced graphene by electrochemical impedance spectroscopy (EIS). **Electrochem. Commun**, v. 20, n. 1, p. 63–66, 2012.

CHANDRA, A. Supercapacitors: An alternate technology for energy storage. **Proc. Natl. Acad. Sci., India, Sect. A Phys. Sci**, v. 82, n. 1, p. 79–90, 2012.

CHANDRA, G. H. et al. The influence of argon pressure and RF power on the growth of InP thin films. **Semicond. Sci. Technol**, v. 26, p. 75017, 2011.

CHAYASOMBAT, B. et al. Microstructural characterization of nickel hydroxide films deposited using an ammonia-induced method and subsequently calcined nickel oxide films. **Mater. Sci. Semicond. Process**, v. 34, p. 224–229, 2015.

CONWAY, B. E. Transition from “Supercapacitor” to “Battery” Behavior in Electrochemical Energy Storage. **J. Electrochem. Soc**, v. 138, n. 6, p. 1539, 1991.

DE CARVALHO, L. A. et al. Espectroscopia de impedância eletroquímica aplicada ao estudo das reações heterogêneas em ânodos dimensionalmente estáveis. **Quim. Nova**, v. 29,

n. 4, p. 796–804, 2006.

DU, Q. et al. Rationally designed ultrathin Ni-Al layered double hydroxide and graphene heterostructure for high-performance asymmetric supercapacitor. **J. Alloys Compd.**, v. 740, p. 1051–1059, 2018.

FREITAS, R. G. et al. An experimental and theoretical study on the electronic and structural properties of CdSe@TiO<sub>2</sub> nanotube arrays. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, v. 18, n. 38, p. 26885–26893, 2016.

FREITAS, R.G. et al. The influence of self-ordered TiO<sub>2</sub> nanotubes microstructure towards Li<sup>+</sup> intercalation. **J. Power Sources**, v. 243, p. 569–572, 2013.

FREITAS, R. G. et al. Dependence of TiO<sub>2</sub> nanotube microstructural and electronic properties on water splitting. **J. Power Sources**, v. 251, p. 178–186, 2014.

GAMBOU-BOSCA, A.; BÁLANGER, D. Electrochemical characterization of MnO<sub>2</sub>-based composite in the presence of salt-in-water and water-in-salt electrolytes as electrode for electrochemical capacitors. **J. Power Sources**, v. 326, p. 595–603, 2016.

GANESH, V. et al. New symmetric and asymmetric supercapacitors based on high surface area porous nickel and activated carbon. **J. Power Sources**, v. 158, n. 2, p. 1523–1532, 2006.

GUAN, L. et al. Capacitive and non-capacitive faradaic charge storage. **Electrochim. Acta**, v. 206, p. 464–478, 2016.

HALL, D.S. et al. Nickel hydroxides and related materials: a review of their structures, synthesis and properties. **Proc. R. Soc. A**, v. 471, p. 20140792, 2015.

HEERMAN, L.; TARALLO, A. Theory of the chronoamperometric transient for electrochemical nucleation with diffusion-controlled growth. **J. Electroanal. Chem.**, v. 470, p. 70–76, 1999.

HOSONO, E. et al. Synthesis of the CoOOH fine nanoflake film with the high rate capacitance property. **J. Power Sources**, v. 158, n. 1, p. 779–783, 2006.

HUANG, H. et al. Ultrastable  $\alpha$  phase nickel hydroxide as energy storage materials for alkaline secondary batteries. **Appl. Surf. Sci.**, v. 435, n. 2010, p. 635–640, 2018.

HULL, C.M. et al. Electrodeposition of epitaxial  $\text{Co(OH)}_2$  on gold and conversion to epitaxial  $\text{CoOOH}$  and  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . **J. Mater. Res.**, v. 31, n. 21, p. 3324–3331, 2016.

JAGADALE, A.D. et al. Effect of scan rate on the morphology of potentiodynamically deposited  $\beta\text{-Co(OH)}_2$  and corresponding supercapacitive performance. **Electrochim. Acta**, v. 78, p. 92–97, 2012.

JAGADALE, A D et al. Electrochemical behavior of potentiodynamically deposited cobalt oxyhydroxide ( $\text{CoOOH}$ ) thin films for supercapacitor application. **Mater. Res. Bull.**, v. 47, n. 3, p. 672–676, 2012.

JAGADALE, A.D. et al. Performance evaluation of symmetric supercapacitor based on cobalt hydroxide [ $\text{Co(OH)}_2$ ] thin film electrodes. **Electrochim. Acta**, v. 98, p. 32–38, 2013.

JIANG, Hao et al. Hierarchical self-assembly of ultrathin nickel hydroxide nanoflakes for high-performance supercapacitors. **J. Mater. Chem.**, v. 21, n. 11, 2011.

KIANI, M.A et al. Size effect investigation on battery performance: Comparison between micro- and nano-particles of  $\beta\text{-Ni(OH)}_2$  as nickel battery cathode material. **J. Power Sources**, v. 195, n. 17, p. 5794–5800, 2010.

KONG, L.B. et al. Porous cobalt hydroxide film electrodeposited on nickel foam with excellent electrochemical capacitive behavior. **J. Solid State Electrochem.**, v. 15, n. 3, p. 571–577, 2011.

KUMAR, M. et al. Influence of texture coefficient on surface morphology and sensing properties of W-doped nanocrystalline tin oxide thin films. **ACS Appl. Mater. Interfaces**, v. 7, n. 6, p. 3571–3580, 2015.

LAHEÄÄR, A. et al. Appropriate methods for evaluating the efficiency and capacitive behavior of different types of supercapacitors. **Electrochem. Commun.**, v. 60, p. 21–25, 2015.

LAKSHMI, V. et al. Supercapacitors based on microporous  $\beta\text{-Ni(OH)}_2$  nanorods. **Colloids Surf., A**, v. 457, p. 462–468, 2014.

LE COMTE, A. et al. New generation of hybrid carbon/Ni(OH)<sub>2</sub> electrochemical capacitor using functionalized carbon electrode. **J. Power Sources**, v. 326, p. 702–710, 2016.

LEYET, Y. et al. Synthesis of Na<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>7</sub> nanoparticles by sonochemical method for solid state electrolyte applications. **J. Solid State Electrochem**, 2017. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1007/s10008-017-3697-x>>.

LI, J. et al. Synthesis, characterization and electrochemical performance of high-density aluminum substituted a -nickel hydroxide cathode material for nickel-based rechargeable batteries. **J. Power Sources**, v. 270, p. A7–A14, 2014.

LI, M. et al. Heterostructured Ni(OH)<sub>2</sub>-Co(OH)<sub>2</sub> composites on 3D ordered Ni-Co nanoparticles fabricated on microchannel plates for advanced miniature supercapacitor. **J. Alloys Compd**, v. 589, p. 364–371, 2014.

LI, M. et al. In situ growth of nickel-cobalt oxyhydroxide / oxide on carbon nanotubes for high performance supercapacitors. **Electrochim. Acta**, v. 178, p. 439–446, 2015.

LI, X. J. et al. Vertically porous Ni(OH)<sub>2</sub> / Ni thin film on carbon cloth for high performance flexible supercapacitors. **Mater. Lett**, v. 190, p. 20–23, 2017.

LI, Z. et al. Controlled synthesis of Ni(OH)<sub>2</sub>/graphene composites and their transformation to NiO/graphene for energy storage. **Electrochim. Acta**, v. 12, p. 390-398, 2016.

LIANG, H. et al. Hierarchical NiCo-LDH@NiOOH core-shell heterostructure on carbon fiber cloth as battery-like electrode for supercapacitor. **J. Power Sources**, v. 378, p. 248–254, 2018.

LINDSTRÖM, H. et al. Li<sup>+</sup> Ion Insertion in TiO<sub>2</sub> (Anatase). 2. Voltammetry on Nanoporous Films. **J. Phys. Chem. B**, v. 101, n. 39, p. 7717–7722, 1997.

LINPO Y.; CHEN G.Z. Redox electrode materials for supercapatteries. **J. Power Sources**, v. 326, p. 604–612, 2016.

LIU, C. et al. Behavior of Molybdenum Nitrides as Materials for Electrochemical Capacitors. **J. Electrochem. Soc**, v. 145, n. 6, 1998.

LIU, Y.C. et al. Conversion of electrodeposited  $\text{Co}(\text{OH})_2$  to  $\text{CoOOH}$  and  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , and comparison of their catalytic activity for the oxygen evolution reaction. **Electrochim. Acta**, v. 140, p. 359–365, 2014.

LUKATSKAYA, M.R. et al. Multidimensional materials and device architectures for future hybrid energy storage. **Nat. Commun.**, v. 7, p. 1–13, 2016.

MARTIN, L.W et al. Advances in the growth and characterization of magnetic , ferroelectric , and multiferroic oxide thin films. **Mater. Sci. Eng. R**, v. 68, n. 4–6, p. 89–133, 2010.

MASIKHWA et al. High electrochemical performance of hybrid cobalt oxyhydroxide/nickel foam graphene. **J. Colloid Interface Sci**, v. 484, p. 77–85, 2016.

MILLER, J.R; SIMON, P. Electrochemical Capacitors for Energy Management. **Science**, v. 651, n. 2008, 2012.

MORISHITA, M. et al. Structural Analysis Using Synchrotron XRD and XAFS for Cobalt Oxyhydroxides Heat-Treated under Sodium Hydroxide Solution for Nickel Hydroxide Electrode. **J. Electrochem. Soc.**, v. 156, n. 5, p. A366, 2009.

MOTE, VD. et al. Williamson-Hall analysis in estimation of lattice strain in nanometer-sized ZnO particles. **Journal of Theoretical and Applied Physics**, v. 6, n. 1, p. 6, 2012.

NAVALPOTRO, P. et al. Insights into the energy storage mechanism of hybrid supercapacitors with redox electrolytes by Electrochemical Impedance Spectroscopy. **Electrochim. Acta**, v. 263, p. 110–117, 2018.

NANDA, S.S. et al. Raman spectrum of graphene with its versatile future perspectives. **TrAC, Trends. Anal. Chem**, v. 80, p. 125–131, 2016.

NECHACHE, A. et al. Diagnosis of a cathode-supported solid oxide electrolysis cell by electrochemical impedance spectroscopy. **Electrochim. Acta**, v. 9, p. 7575, 2016.

NGUYEN, T. et al. Hydrogen bubbling-induced micro/nano porous  $\text{MnO}_2$  films prepared by electrodeposition for pseudocapacitor electrodes. **Electrochim. Acta**, v. 202, p. 166–174, 2016.

NGUYEN, T. et al. Layered Ni(OH)<sub>2</sub>-Co(OH)<sub>2</sub> films prepared by electrodeposition as charge storage electrodes for hybrid supercapacitors. **Sci. Rep.**, v. 7, p. 39980, 2017.

NGUYEN, T. et al. Structural evolution, magnetic properties and electrochemical response of MnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanosheet films. **RSC Adv**, v. 5, n. 35, p. 27844–27852, 2015.

NGUYEN, T. et al.. Ni<sub>x</sub>Co<sub>1-x</sub>(OH)<sub>2</sub> nanosheets on carbon nanofoam paper as high areal capacity electrodes for hybrid supercapacitors. **Energy**, v. 126, p. 208–216, 2017.

OKUBO, M. et al. Nanosize Effect on High-Rate Li-Ion Intercalation in LiCoO<sub>2</sub> Electrode. **J. Amer. Chem. Soc.**, n. 4, p. 7444–7452, 2007.

OZ, A. et al. Analysis of impedance spectroscopy of aqueous supercapacitors by evolutionary programming: Finding DFRT from complex capacitance. **Solid State Ionics**, v. 288, p. 311–314, 2016.

PENG, L. et al. Understanding the electrochemical activation behavior of Co(OH)<sub>2</sub> nanotubes during the ion-exchange process. **Mater. Today Energy**, v. 4, p. 122–131, 2017.

PENG, X. et al. A zwitterionic gel electrolyte for efficient solid-state supercapacitors. **Nat. Commun**, v. 7, p. 1–8, 2016.

PRALONG, V. et al. Oxidation mechanism of cobalt hydroxide to cobalt oxyhydroxide. **J. Mater. Chem**, v. 9, n. 4, p. 955–960, 1999.

QIAO, X. et al. Effects of deposition temperature on electrodeposition of zinc – nickel alloy coatings. **Electrochim. Acta**, v. 89, p. 771–777, 2013.

RAJ, C. J. et al. Rapid hydrothermal synthesis of cobalt oxyhydroxide nanorods for supercapacitor applications. **J. Electroanalytical Chemistry**, v. 747, p. 130–135, 2015.

SALANNE, M. et al. Efficient storage mechanisms for building better supercapacitors. **Nat. Energy**, v. 1, n. 6, 2016.

SATHIYA, M. et al. V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> -Anchored Carbon Nanotubes for Enhanced Electrochemical Energy Storage. **J. Amer. Chem. Soc.**, v. 133, n. 40, p. 16291–16299, 2011.

SCHNEIDEROVÁ, B. et al. Nickel-cobalt hydroxide nanosheets: Synthesis, morphology and electrochemical properties. **J. Colloid Interface Sci**, v. 499, p. 138–144, 2017.

SEGALINI, J. et al. Qualitative Electrochemical Impedance Spectroscopy study of ion transport into sub-nanometer carbon pores in Electrochemical Double Layer Capacitor electrodes. **Electrochim. Acta**, v. 55, n. 25, p. 7489–7494, 2010.

SEO, H.W. et al. Electrochemical impedance spectroscopy of dye-sensitized solar cells with post-treated TiO<sub>2</sub> photoelectrodes using hafnium (IV) chloride and titanium (IV) chloride. **J. Photochem. Photobiol., A**, v. 332, p. 258–264, 2017.

SHAHROKHIAN, S. et al. Nickel-cobalt layered double hydroxide ultrathin nanosheets coated on reduced graphene oxide nanosheets/nickel foam for high performance asymmetric supercapacitors. **Int. J. Hydrogen Energy**, p. 1–12, 2017.

SHIEH, S.R.; DUFFY, T.S. Raman spectroscopy of (formula presented) at high pressures: Implications for amorphization and hydrogen repulsion. **Phys. Rev. B: Condens. Matter**, v. 66, n. 13, p. 1–8, 2002.

TABERNA, P.L. et al. Electrochemical Characteristics and Impedance Spectroscopy Studies of Carbon-Carbon Supercapacitors. **J. Electrochem. Soc**, v. 150, n. 3, p. A292, 2003.

TIZFAHM, J. *et al.* Supercapacitive behavior of  $\beta$ -Ni (OH)<sub>2</sub> nanospheres prepared by a facile electrochemical method. **Colloids Surf. A**, v. 443, p. 544–551, 2014.

VENABLES, S.A. et al. Nucleation and growth of thin films. **Rep. Prog. Phys**, v. 47, p. 399–459, 1984.

VIDOTTI, M. et al. Eletrodos modificados por hidróxido de níquel: um estudo de revisão sobre suas propriedades estruturais e eletroquímicas visando suas aplicações em eletrocatalise, eletrocromismo e baterias secundárias. **Quím. Nova**, v. 33, n. 10, p. 2176–2186, 2010.

WANG, D. et al. Morphology-controlled synthesis of hierarchical mesoporous  $\alpha$ -Ni(OH)<sub>2</sub> microspheres for high-performance asymmetric supercapacitors. **J. Alloys Compd**, v. 737, p. 238–247, 2018.



WANG, Joseph. *Analytical Electrochemistry*. Second Edition. New York: John Wiley and Sons, 2006. v. 3.

WANG, J. et al. Pseudocapacitive Contributions to Electrochemical Energy Storage in TiO<sub>2</sub> (Anatase) Nanoparticles. **J. Phys. Chem. C**, v. 2, p. 14925–14931, 2007.

WANG, M. et al. Synthesis of nanostructured CoOOH film with high electrochemical performance for application in supercapacitor. **J. Nanopart. Res**, v. 16, n. 1, 2014.

WANG, Y. et al. Effect of electrodeposition temperature on the electrochemical performance of a Ni(OH)<sub>2</sub> electrode. **RSC Adv**, v. 2, p. 1074–1082, 2012.

WANG, Yaqin et al. Crystalline size effects on texture coefficient, electrical and optical properties of sputter-deposited Ga-doped ZnO thin films. **J. Mater. Sci. Technol**, v. 31, n. 2, p. 175–181, 2015

WANG, J. et al. Porous Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoplatelets by self-supported formation as electrode material for lithium-ion batteries. **Electrochim. Acta**, v. 55, n. 16, p. 4805–4811, 2010.

WEIDNER, J.W; TIMMERMAN, P. Effect of Proton Diffusion, Electron Conductivity, and Charge-Transfer Resistance on Nickel Hydroxide Discharge Curves. **J. Electrochem. Soc**, v. 141, n. 2, p. 346–351, 1994.

WEN, W. et al. CoOOH ultrafine nanoparticles for supercapacitors. **RSC Adv**, v. 6, n. 75, p. 70947–70951, 2016.

WESTERHOFF, U. et al. Electrochemical impedance spectroscopy based estimation of the state of charge of lithium-ion batteries. **J. Energy Storage**, v. 8, p. 244–256, 2016.

WU, X. et al. Spherical Al-substituted α-nickel hydroxide with high tapping density applied in Ni-MH battery. **J. Power Sources**, v. 329, p. 170–178, 2016.

XI, C. et al. Belt-like nickel hydroxide carbonate/reduced graphene oxide hybrids: Synthesis and performance as supercapacitor electrodes. **Colloids Surf., A**, v. 538, p. 748–756, 2018.

XIE, Y.; FU, D. Supercapacitance of ruthenium oxide deposited on titania and titanium substrates. **Mater. Chem. Phys**, v. 122, n. 1, p. 23–29, 2010.

XIONG, X. et al. Three-dimensional ultrathin Ni(OH)<sub>2</sub> nano sheets grown on nickel foam for High- performance supercapacitors. **Nano Energy**, v. 11, p. 154–161, 2015.

XUE, B. ; LIU, Q. et al. Hierarchical Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@Ni(OH)<sub>2</sub> core-shell nanosheet arrays for isolated all-solid state supercapacitor electrodes with superior electrochemical performance. **Chem. Eng. J.**, v. 315, p. 35–45, 2017.

YAN, W. et al. Lithographically Patterned Gold/Manganese Dioxide Core/Shell Nanowires for High Capacity, High Rate, and High Cyclability Hybrid Electrical Energy Storage. **Chem. Mater**, v. 2390, n. 1, 2012.

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. **J. Electrochem. Soc.**, v. 160, n. 4, p. H271–H278, 2013.

YANG, J. et al. Synthesis and characterization of Cobalt hydroxide, cobalt oxyhydroxide, and cobalt oxide nanodiscs. **J. Phys. Chem. C**, v. 114, n. 1, p. 111–119, 2010.

YANG, G. et al. Effects of deposition temperature and annealing temperature on the morphology and electrochemical capacitance of Ni(OH)<sub>2</sub> thin films. **J. Solid State Electrochem**, p. 3761–3767, 2012.

YIN, H. et al. Influence of morphologies and pseudocapacitive contributions for charge storage in V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> micro / nano-structures. **Electrochim. Acta**, v. 111, p. 762–770, 2013.

YU, L.; CHEN, G. Redox electrode materials for supercapatteries. **J. Power Sources**, v. 326, p. 604–612, 2016.

ZHANG, H. et al. One-Step Electrophoretic Deposition of Reduced Graphene Oxide and Ni(OH)<sub>2</sub> Composite Films for Controlled Syntheses Supercapacitor Electrodes. **J. Phys. Chem. B**, v. 117, p. 1616–1627, 2013.

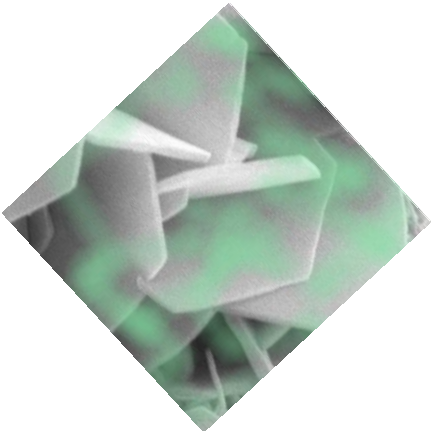
ZHANG, J. et al. Decoration of nickel hydroxide nanoparticles onto polypyrrole nanotubes with enhanced electrochemical performance for supercapacitors. **J. Alloys Compd**, v. 721, p. 731–740, 2017.

ZHANG, Q. et al. Nanomaterials for energy conversion and storage. **Chem. Soc. Rev.**, v. 42, n. 7, p. 3127, 2013.

ZHENG, H. et al. Multilayered films of cobalt oxyhydroxide nanowires / manganese oxide nanosheets for electrochemical capacitor. **J Power Sources**, v. 195, p. 680–683, 2010.

ZHOU, W. et al. Effects of the electrodeposition potential and temperature on the electrochemical capacitance behavior of ordered mesoporous cobalt hydroxide films. **Electrochim. Acta**, v. 53, p. 7210–7219, 2008.

ZHOU, W. et al. Microporous and Mesoporous Materials Electrodeposition and characterization of ordered mesoporous cobalt hydroxide films on different substrates for supercapacitors. **Microporous Mesoporous Mat**, v. 117, n. 1–2, p. 55–60, 2009.



# *Anexos*

---

# RESULTADOS DA PESQUISA

---

## Artigos publicados ou aceitos:

**L. Aguilera**, Y. Leyet, R. Peña-Garcia, E. Padrón-Hernández, R.R. Passos, L.A. Pocrifka. Cabbage-like  $\alpha$ -Ni(OH)<sub>2</sub> with a good long-term cycling stability and high electrochemical performances for supercapacitor applications. *Chemical Physics Letters* 677 (2017) 75-79 DOI 10.1016/j.cplett.2017.03084

**L. Aguilera**, Y. Leyet, E. Padrón-Hernández, R. R. Passos, L. A. Pocrifka. Understanding electrochemical performance of Ni(OH)<sub>2</sub> films: a study contributions to energy storage. *J. Solid State Electrochem.* DOI 10.1007/s10008-017-3737-6 (aceito)

P. C. M. Aguiar, **L.A. Domínguez**, J.C.M. da Costa, R.R. Passos, L.A. Pocrifka. Estudo da eletrodeposição do hidróxido de Cobalto aplicado a supercapacitores. *J. Engineering and Exact Sciences* 04 (2017) 0696-0704 DOI 10.18540/24469416030420170696

Y. Leyet, F. Guerrero, J. Anglada-Rivera, R. F. B. de Souza, W. R. Brito, **L. Aguilera**, L. A. Pocrifka, R. Peña-Garcia, E. Padrón-Hernández, J. de la Cruz Pérez. Synthesis of Na<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>7</sub> nanoparticles by sonochemical method for solid state electrolyte applications. *J. Solid State Electrochem.* DOI 10.1007/s10008-017-3697-x (aceito)

L.A. Pocrifka, C.S. Ferreira, **L. Aguilera**, E.C. Pereira. Ion transport and capacitive properties of RuO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub> binary films. *Journal of Alloys and Compounds.* DOI: 10.1016/j.jallcom.2018.04.033 (aceito)

**Participação em Congressos e Eventos:**

1. V encontro Brasileiro de Espectroscopia Raman. Campos de Jordão. SP 2017
2. XXI Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica. Natal 2017 (2 trabalhos)
3. IV Semana de Ciência e Tecnologia do ICE da UFAM. Manuas 2016
4. II Semana de Ciência e Tecnologia do ICE da UFAM. Manuas 2015
5. XIV Brazilian MRS Meeting. Rio de Janeiro 2015
6. XX Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica. Uberlândia 2015