



UNIVERSIDADE
ESTADUAL DE LONDRINA

GIOVANNI BORO PASCHOAL

**NOVOS COMPÓSITOS BASEADOS EM ÓXIDOS/HIDRÓXIDOS
DE METAIS DE TRANSIÇÃO SUPORTADOS EM CARBONO
PARA ARMAZENAMENTO E GERAÇÃO DE ENERGIA**

Londrina
2016

GIOVANNI BORO PASCHOAL

**NOVOS COMPÓSITOS BASEADOS EM ÓXIDOS/HIDRÓXIDOS
DE METAIS DE TRANSIÇÃO SUPORTADOS EM CARBONO
PARA ARMAZENAMENTO E GERAÇÃO DE ENERGIA**

Dissertação de Mestrado apresentada à Universidade Estadual de Londrina, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Química, Mestrado, para a obtenção do título de Mestre.

Orientador: Prof. Dr. Luiz Henrique Dall'Antonia.

Londrina
2016

**Catálogo elaborado pela Divisão de Processos Técnicos da Biblioteca Central da
Universidade Estadual de Londrina
Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)**

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor, através do Programa de Geração Automática do Sistema de Bibliotecas da UEL

Paschoal, Giovanni Bóro.

Novos compósitos baseados em óxidos/hidróxidos de metais de transição suportados em carbono para armazenamento e geração de energia / Giovanni Bóro Paschoal. - Londrina, 2016.
54 f. : il.

Orientador: Luiz Henrique Dall'Antonia.

Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Estadual de Londrina, Centro de Ciências Exatas, , 2016.
Inclui bibliografia.

1. Supercapacitores - Tese. 2. Hidróxido de níquel - Tese. 3. Armazenamento de energia - Tese. I. Dall'Antonia, Luiz Henrique. II. Universidade Estadual de Londrina. Centro de Ciências Exatas. . III. Título.

GIOVANNI BORO PASCHOAL

**NOVOS COMPÓSITOS BASEADOS EM ÓXIDOS/HIDRÓXIDOS DE
METAIS DE TRANSIÇÃO SUPORTADOS EM CARBONO PARA
ARMAZENAMENTO E GERAÇÃO DE ENERGIA**

Dissertação de Mestrado apresentada à
Universidade Estadual de Londrina, como parte
das exigências do Programa de Pós-Graduação
em Química, Mestrado, para a obtenção do título
de Mestre.

BANCA EXAMINADORA

Orientador: Prof. Dr. Luiz Henrique Dall’Antonia
Universidade Estadual de Londrina - UEL

Prof. Dr. Lucio César de Almeida
Universidade Estadual de Londrina – UEL

Prof. Dr. Marcio Eduardo Vidotti Miyata
Universidade Tecnológica Federal do Paraná –
UTFPR

Londrina, 22 de julho de 2017.

Dedico este trabalho aos meus pais, pois apesar de tudo sempre me incentivaram a seguir em frente. Dedico também a minha noiva Susana, que sempre esteve ao meu lado e nunca deixou de me apoiar em minhas investidas.

5; F5897-A9BHCG

- Ao Prof. Dr. Luiz Henrique Dall'Antonia pela orientação que possibilitou a realização deste trabalho, e principalmente pela compreensão e paciência;
- Aos meus pais, exemplos de determinação. Que apesar de todos problemas nunca mediram esforços para proporcionar oportunidades para crescimento pessoal;
- À Susana, minha noiva que esteve presente em todo momento desta caminhada e sempre me deu forças;
- Ao Osvaldo Capello, Paulo Parreira e Paulo Rogério pelas análises realizadas;
- À Prof. Dra. Suzana Mali pela disponibilização do sonicador que possibilitou a realização das sínteses dos materiais deste trabalho;
- Aos professores do Programa de Mestrado em Química;
- A todos os funcionários e técnicos do Departamento, pela colaboração no laboratório desde a graduação;
- Aos colegas de pesquisa do grupo LEMA;
- Aos amigos Guilherme, Lincoln, Vanildo, Paulo César, Gustavo de Paula, Ricardo Sgarbi, Felipe, Cássio, Rodrigo;
- A toda minha família;
- A todas as pessoas que não foram citadas, mas de forma direta ou indireta, tornaram possível e menos dolorosa minha caminhada;
- À Capes pelo apoio financeiro.

Muito Obrigado.

**“Onde quer que você esteja, esteja por inteiro”
(Eckhart Tolle)**

GI AâF=C

Lista de Tabelas.....	vi
Lista de Figuras.....	vii
Lista de Abreviaturas.....	x
RESUMO.....	xi
ABSTRACT.....	xii
1. INTRODUÇÃO.....	1
1.1. Fontes de energia.....	1
1.2. Capacitores/Supercapacitores.....	3
1.3 Materiais de eletrodos para armazenamento e geração de energia.....	11
1.3.1 Materiais carbonáceos.....	12
1.3.2 Hidróxido de níquel.....	14
1.4 Síntese empregada.....	16
2. OBJETIVOS.....	19
2.1. Geral.....	19
2.2. Específicos.....	19
3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	20
3.1 Síntese Ni(OH) ₂ e Ni(OH) ₂ /Materiais carbonáceos.....	20
3.2 Caracterização dos materiais.....	21
3.3 Medidas eletroquímicas.....	21
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	24
4.1 Difractometria por raios-X.....	24
4.2 Espectroscopia infravermelho por transformada de Fourier e Raman.....	26
4.3 Microscopia eletrônica de varredura.....	30
4.4. Estudos eletroquímicos.....	33

5. CONCLUSÃO	49
6. REFERÊNCIAS	50

Tabela 1. Capacitâncias específicas dos compósitos α -Ni(OH)₂/CB 5,0 x 10⁻⁴ g; α -Ni(OH)₂/NTC 1,0 x 10⁻⁴ g; α -Ni(OH)₂/grafite 1,0 x 10⁻⁴ g e α -Ni(OH)₂ em velocidade de varredura de 100mV s⁻¹ 43

Figura 1. Gráfico Ragone adaptado de [4] dos domínios de armazenamento de energia de vários sistemas conversores de energia.2

Figura 2. (a) Capacitor antes de ser conectado na cara externa, (b) conectando o capacitor na carga externa, uma das placas serão carregando com elétrons, e assim, vai repelir os elétrons na outra placa; (c) Quando a ddp entre as placas e a voltagem da carga ext externa se igualam, não é possível que mais elétrons carreguem mais a placa negativa, logo, a repulsão dos elétrons da outra placa cessa.4

Figura 3. (a) carga externa carregando o capacitor e (b) energia acumulada no capacitor, após armazenar energia, fornece energia à lâmpada.....5

Figura 4. Esquemas de (a) capacitor eletrostático e (b) capacitor eletrolítico.7

Figura 5. Esquema de (a) Capacitor de dupla camada elétrica; (b) Pseudocapacitor e (c) Capacitor híbrido adaptado de [2].8

Figura 6. Modelo da dupla camada e os íons e moléculas envolvidos, adaptada de [38].
..... 10

Figura 7. Diagrama de Bode que demonstra as diferenças entre as fases do hidróxido de níquel. Adaptado de [25]. 15

Figura 8. Difractogramas de raios-X para: (a) α -Ni(OH)₂, (b) α -Ni(OH)₂/CB, (c) α -Ni(OH)₂/NTC e (d) α -Ni(OH)₂/grafite.25

Figura 9. Espectros de infravermelho (a) α -Ni(OH)₂; (b) α -Ni(OH)₂/CB; (c) α -Ni(OH)₂/NTC; (d) α -Ni(OH)₂/grafite não liofilizados.....26

Figura 10. Espectros de infravermelho (a) α -Ni(OH)₂; (b) α -Ni(OH)₂/CB; (c) α -Ni(OH)₂/NTC; (d) α -Ni(OH)₂/grafite liofilizados.....28

Figura 11. Espectros Raman (a) α -Ni(OH)₂; (b) α -Ni(OH)₂/CB; (c) α -Ni(OH)₂/NTC; (d) α -Ni(OH)₂/grafite.....29

Figura 12. Imagens MEV ampliadas 30000vezes de (a) α -Ni(OH)₂; (b) α -Ni(OH)₂/CB; (c) α -Ni(OH)₂/NTC; (d) α -Ni(OH)₂/grafite.....32

Figura 13. Imagens MEV ampliadas 15000 vezes de (a) α -Ni(OH)₂; (b) α -Ni(OH)₂/CB; (c) α -Ni(OH)₂/NTC; (d) α -Ni(OH)₂/grafite.....33

Figura 14. Voltametrias cíclicas do α -Ni(OH) ₂ com diferentes quantidades de <i>carbon black</i> : (a) $1,0 \times 10^{-4}$ g; (b) $2,5 \times 10^{-4}$ g; (c) $5,0 \times 10^{-4}$ g e (d) $7,5 \times 10^{-4}$ g. Velocidade de varredura de 25 mV s^{-1} . KOH $1,0 \text{ mol L}^{-1}$	34
Figura 15. Voltametrias cíclicas do α -Ni(OH) ₂ com diferentes quantidades de grafite: (a) $1,0 \times 10^{-4}$ g; (b) $2,5 \times 10^{-4}$ g; (c) $5,0 \times 10^{-4}$ g e (d) $7,5 \times 10^{-4}$ g. Velocidade de varredura de 25 mV s^{-1} . KOH $1,0 \text{ mol L}^{-1}$	36
Figura 16. Comparação entre o comportamentos dos compósitos de contendo materiais carbonáceos de melhor performance e do α -Ni(OH) ₂ puro. Velocidade de varredura de 25 mV s^{-1} . KOH $1,0 \text{ mol L}^{-1}$	37
Figura 17. Voltametrias cíclicas para estudo da capacitância do α -Ni(OH) ₂ nano estruturado nas velocidades de varreduras (a) 100 mV s^{-1} ; (b) 75 mV s^{-1} ; (c) 50 mV s^{-1} ; (d) 25 mV s^{-1} e (e) 10 mV s^{-1} . KOH $1,0 \text{ mol L}^{-1}$	38
Figura 18. Voltametrias cíclicas para estudo da capacitância do α -Ni(OH) ₂ /CB $5,0 \times 10^{-4}$ g nas velocidades de varreduras (a) 10 mV s^{-1} ; (b) 25 mV s^{-1} ; (c) 50 mV s^{-1} ; (d) 75 mV s^{-1} e (e) 100 mV s^{-1} . KOH $1,0 \text{ mol L}^{-1}$	39
Figura 19. Voltametrias cíclicas para estudo da capacitância do α -Ni(OH) ₂ /grafite $1,0 \times 10^{-4}$ g, nas velocidades de varreduras (a) 10 mV s^{-1} ; (b) 25 mV s^{-1} ; (c) 50 mV s^{-1} ; (d) 75 mV s^{-1} e (e) 100 mV s^{-1} . KOH $1,0 \text{ mol L}^{-1}$	40
Figura 20. Voltametrias cíclicas para estudo da capacitância do α -Ni(OH) ₂ /NTC $1,0 \times 10^{-4}$ g, com velocidade de varreduras de (a) 10 mV s^{-1} ; (b) 25 mV s^{-1} ; (c) 50 mV s^{-1} ; (d) 75 mV s^{-1} e (e) 100 mV s^{-1} . KOH $1,0 \text{ mol L}^{-1}$	41
Figura 21. Voltametrias cíclicas com velocidade de varredura de 100 mV s^{-1} para estudo de capacitância de (a) carbon black; (b) grafite e (c) nanotubo de carbono. KOH $1,0 \text{ mol L}^{-1}$	42
Figura 22. Comparação entre os perfis dos compósitos contendo materiais carbonáceos de melhor performance e do α -Ni(OH) ₂ puro, em velocidade de varredura de 100 mV s^{-1} . KOH $1,0 \text{ mol L}^{-1}$	45
Figura 23. Modelo de circuito elétrico representativo da impedância eletroquímica. Em que C_d é a capacitância da dupla camada elétrica; R_Ω representa a resistência da solução; R_{ct} é a resistência de transferência de carga e Z_w impedância de Warburg. ¹⁴	46

Figura 24. Diagramas de Nyquist de (a) e Diagramas Nyquist ampliado (b) em Ferrocianeto $6,6 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$	46
Figura 25. Diagramas de Nyquist de $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ e dos compósitos de carbono (a) Diagramas Nyquist em escala ampliada (b) em .Ferrocianeto $6,6 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$	48

@GH5'89'56F9J-5HI F5G

CB: *Carbon black*

DRX: Difração de raios-X

FT-IR: Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier

ITO: Óxido de índio-estanho

MEV: Microscopia eletrônica de varredura

NTC: Nanotubos de carbono

PASCHOAL, Giovanni Bóro. **Novos compósitos baseados em óxidos/hidróxidos de metais de transição suportados em carbono para armazenamento e geração de energia**. 2016. 54 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina. 2016.

RESUMO

Devido à grande demanda energética que se impôs mundialmente nos últimos anos, os estudos de materiais que aprimorarão os dispositivos de armazenagem e geração de energia, tais como supercapacitores e baterias, são de grande interesse. Materiais como óxidos e hidróxidos de metais de transição e materiais carbonáceos têm sido estudados para esta finalidade, mas observa-se que o uso isolado destes causam situações indesejadas. A formação de compósitos entre ambos mostrou-se ótima solução para o problema. No presente trabalho, utilizando um processo simples de síntese preparou-se hidróxido de níquel na fase alfa, $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ puro, em diferentes materiais carbonáceos: grafite, NTCs e *carbon black*. Utilizando difração de raios-X, infravermelho por transformada de Fourier, espectroscopia Raman e voltametria cíclica os materiais foram caracterizados confirmando a fase alfa do hidróxido de níquel. Os estudos de capacitância mostraram que todos os materiais apresentaram boa capacitância específica, variando desde 173,83 a 662,77 F g⁻¹. O eletrodo preparado com o hidróxido de níquel sintetizado em presença de nanotubo de carbono obteve maior capacitância específica. Os materiais sintetizados mostram promissores para aplicação como eletrodos e supercapacitores, pois além da capacitância específica, apresentam alta reversibilidade que é propriedade essencial aos supercapacitores.

Palavras-chave: Supercapacitores. Hidróxido de Níquel. Eletrodos. Armazenamento de Energia.

PASCHOAL, Giovanni Bóro. **New composites based transition metal oxide/hydroxides supported in carbon materials for energy storage and generation**. 2016. Dissertation (Master's Degree in Chemistry) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina. 2016.

ABSTRACT

Due to high energy demand that was enacted worldwide in recent years, the study of materials to improve devices of storage and energy generation as supercapacitors is of pronounced interest. Materials such as transition metal oxides and hydroxides and graphene have been studied for this purpose, but it was found that the isolated use of these causes unwanted situations. The composites formed of both materials showed optimal solution to the problem. Thus, by simple synthesis of nickel hydroxide α -Ni(OH)₂ and composites containing graphite, carbon black and CNTs were prepared. Using different techniques such as XRD, Fourier transform infrared, Raman spectroscopy and cyclic voltammetry, these materials were characterized confirming the alpha phase of the hydroxide. Capacitance studies have shown that all materials showed good specific capacitance, ranging from 173,83 to 662,77 F g⁻¹, the composite containing CNTs showed the higher specific capacitance. The synthesized materials show promise for use as electrodes and supercapacitors, because they show good specific capacitance, high reversibility feature that is essential property for supercapacitors.

Keywords: Supercapacitors. Nickel hydroxide. Electrodes. Energy storage.

1. INTRODUÇÃO

1.1. Fontes de energia

Atualmente a preocupação com o meio ambiente é grande, pois sabe-se que a poluição causa grande impacto no clima e na natureza em diferentes regiões da Terra. Devido a estes fatos, fontes de energia alternativa estão sendo amplamente estudadas na tentativa de minimizar o uso dos combustíveis fósseis. Entre estas fontes, podem ser citadas as energias solar, eólica e hídrica. Entretanto estas são dependentes do clima, por exemplo, o céu nublado afeta a incidência solar em painéis fotovoltaicos, a ausência de ventos diminui a produção das turbinas eólicas e os períodos de seca prejudicam a produção de energia a partir de recursos hídricos.^{2, 4-6}

Combustíveis fósseis são utilizados pelos seres humanos há séculos para geração de energia, entre os quais, os mais comuns são petróleo, carvão mineral e gás natural.¹ O interesse nestes combustíveis deve-se à sua ótima eficiência na produção de energia, pois a combustão de pouca massa gera grande quantidade de energia.^{1,2} Sabe-se que a combustão destes produz grandes quantidades de gases prejudiciais ao meio ambiente como CO e CO₂. Nos últimos anos, devido ao crescimento industrial e populacional o consumo dos combustíveis fósseis aumentou gradativamente assim como a emissão de gases poluentes, provocando preocupação com o meio ambiente.^{1,2,4}

Dentro deste contexto, os sistemas eletroquímicos representam alternativas para geração de energia uma vez que apresentam capacidade tanto de armazenagem quanto de geração.^{1,2,4-6} As pilhas e baterias são exemplos desses sistemas e estão no mercado mundial há décadas. Além das pilhas e baterias destacam-se as células combustíveis e supercapacitores, por apresentarem alta energia específica e alta potência específica.⁴

A comparação entre sistemas eletroquímicos para armazenamento de energia e um sistema que utiliza combustível fóssil pode ser representado pelo gráfico de Ragone, mostrado na Figura 1. Nesta figura a energia específica (unidade) é determinada em função da potência específica (unidade). Isto significa o quanto de

energia pode ser armazenado pelo sistema por unidade de massa. A potência específica mede quanto de energia armazenada pode ser fornecida quando requerida por unidade de massa.^{4,7} A partir da Figura 1, observa-se que os sistemas que utilizam motores de combustão são superiores aos sistemas como capacitores, supercapacitores, baterias e células combustíveis. Por sua vez, os capacitores eletrostáticos possuem elevada potência específica, enquanto as células combustíveis, elevada energia específica. As baterias e supercapacitores possuem potência e energia específicas intermediárias. Por outro lado, os supercapacitores possuem elevada potência específica e as baterias, elevadas energias específicas.

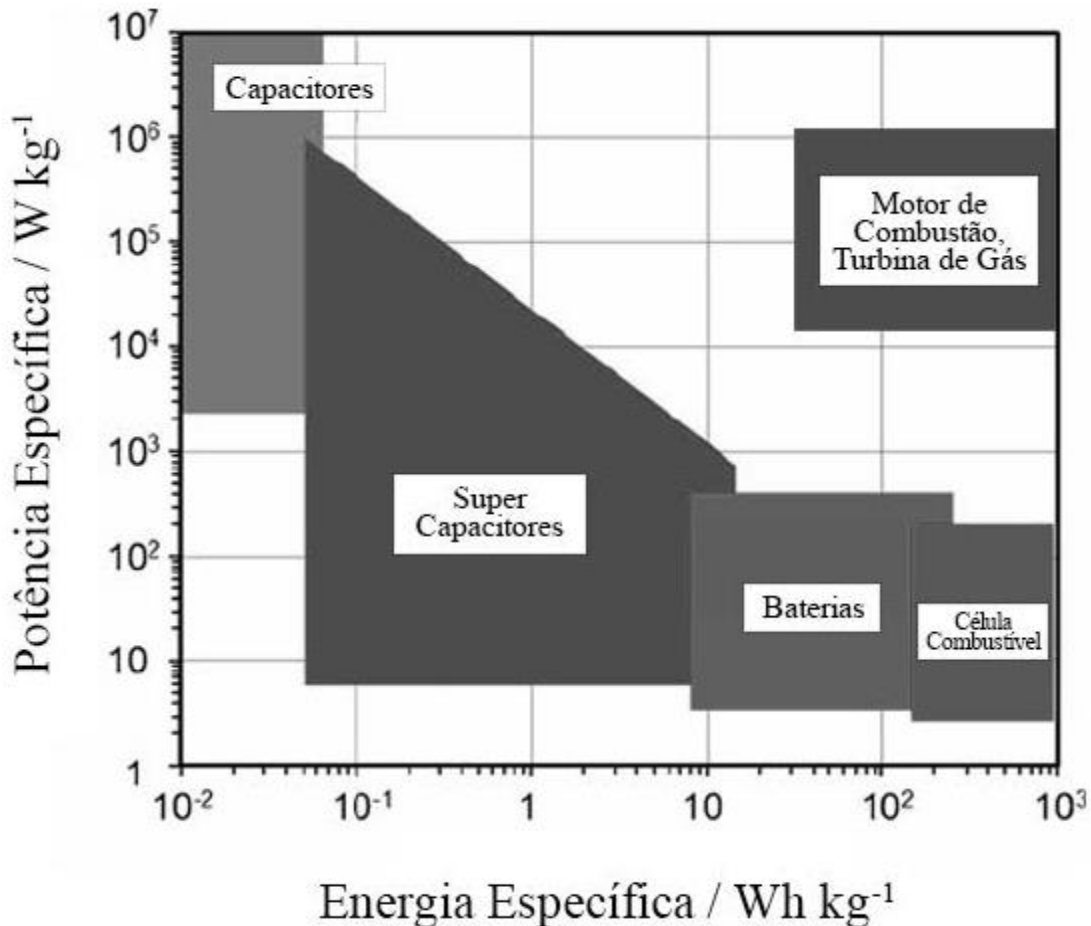


Figura 1. Gráfico Ragone adaptado de [4] dos domínios de armazenamento de energia de vários sistemas conversores de energia.

1.2. Capacitores/Supercapacitores

Os capacitores são dispositivos constituídos por dois eletrodos ou duas placas metálicas paralelas, separadas por um dielétrico, este podendo ser ar, vidro, vácuo, cerâmica ou filme polimérico. Estes dispositivos são capazes fornecer e armazenar energia, assim como as baterias. Enquanto as baterias armazenam energia elétrica por meio de reações redox nas superfícies de seus eletrodos, os capacitores armazenam energia elétrica por meio da indução de cargas gerada por uma fonte de energia. Quando o capacitor é conectado a uma carga externa, a corrente elétrica induz os elétrons a fluírem por meio do circuito elétrico, carregando negativamente uma das placas metálicas. Esta placa carregada com elétrons repele os elétrons da outra placa metálica, fazendo com que fluam no mesmo sentido da corrente elétrica até a diferença de potencial ser igual à voltagem da carga externa, como mostra a Figura 2.

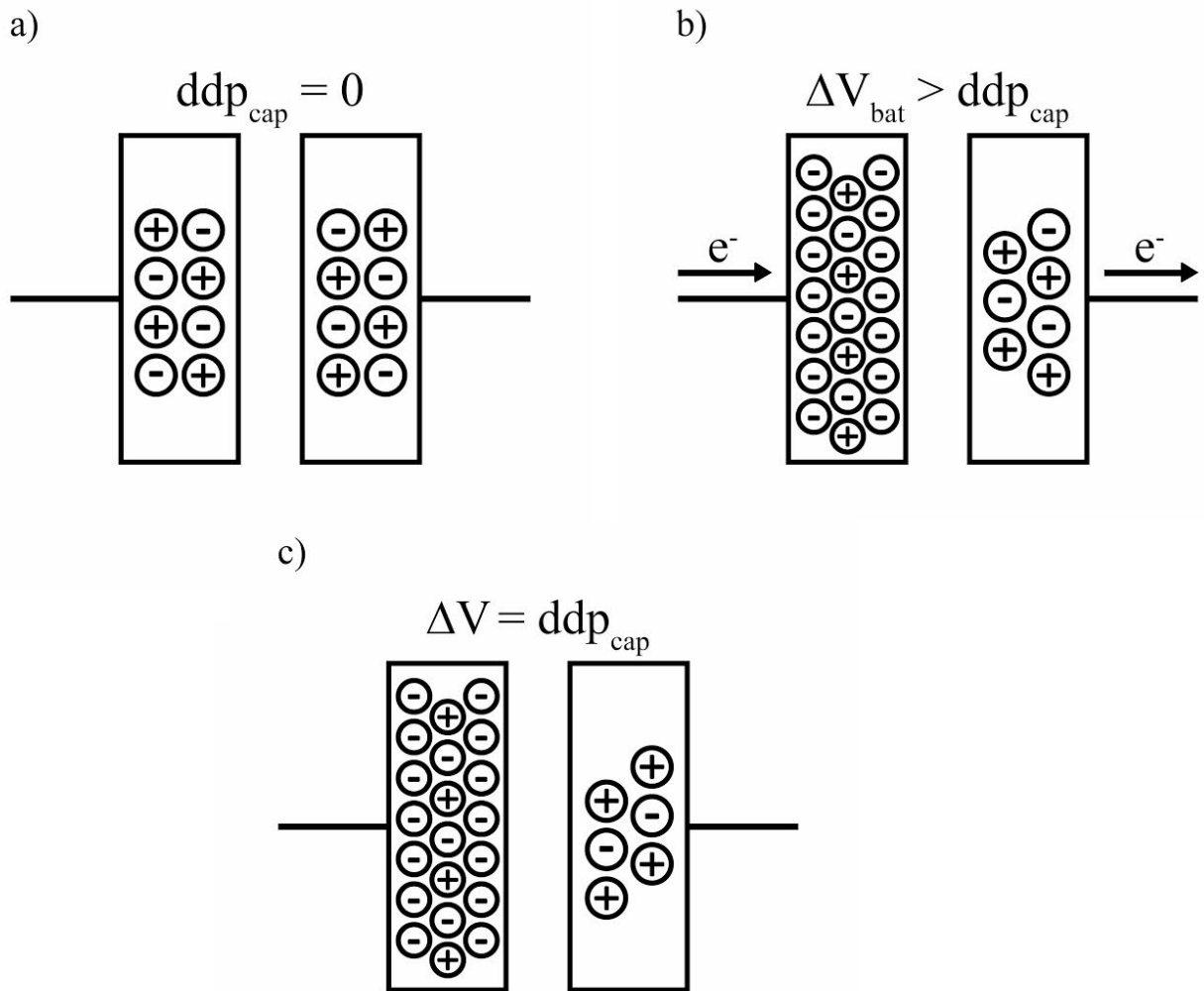


Figura 2. (a) Capacitor antes de ser conectado na carga externa, (b) conectando o capacitor na carga externa, uma das placas serão carregando com elétrons, e assim, vai repelir os elétrons na outra placa; (c) Quando a ddp entre as placas e a voltagem da carga ext externa se igualam, não é possível que mais elétrons carreguem mais a placa negativa, logo, a repulsão dos elétrons da outra placa cessa.

Ao desconectar a carga externa do capacitor, o mesmo estará carregado. Conectando este capacitor, por exemplo, à uma lâmpada, os elétrons fluem por meio do circuito elétrico da placa carregada negativamente em direção à placa carregada positivamente,

fornecendo energia elétrica à lâmpada, até a diferença de potencial ser zero.^{10, 12, 13} A Figura 3 mostra este fenômeno.

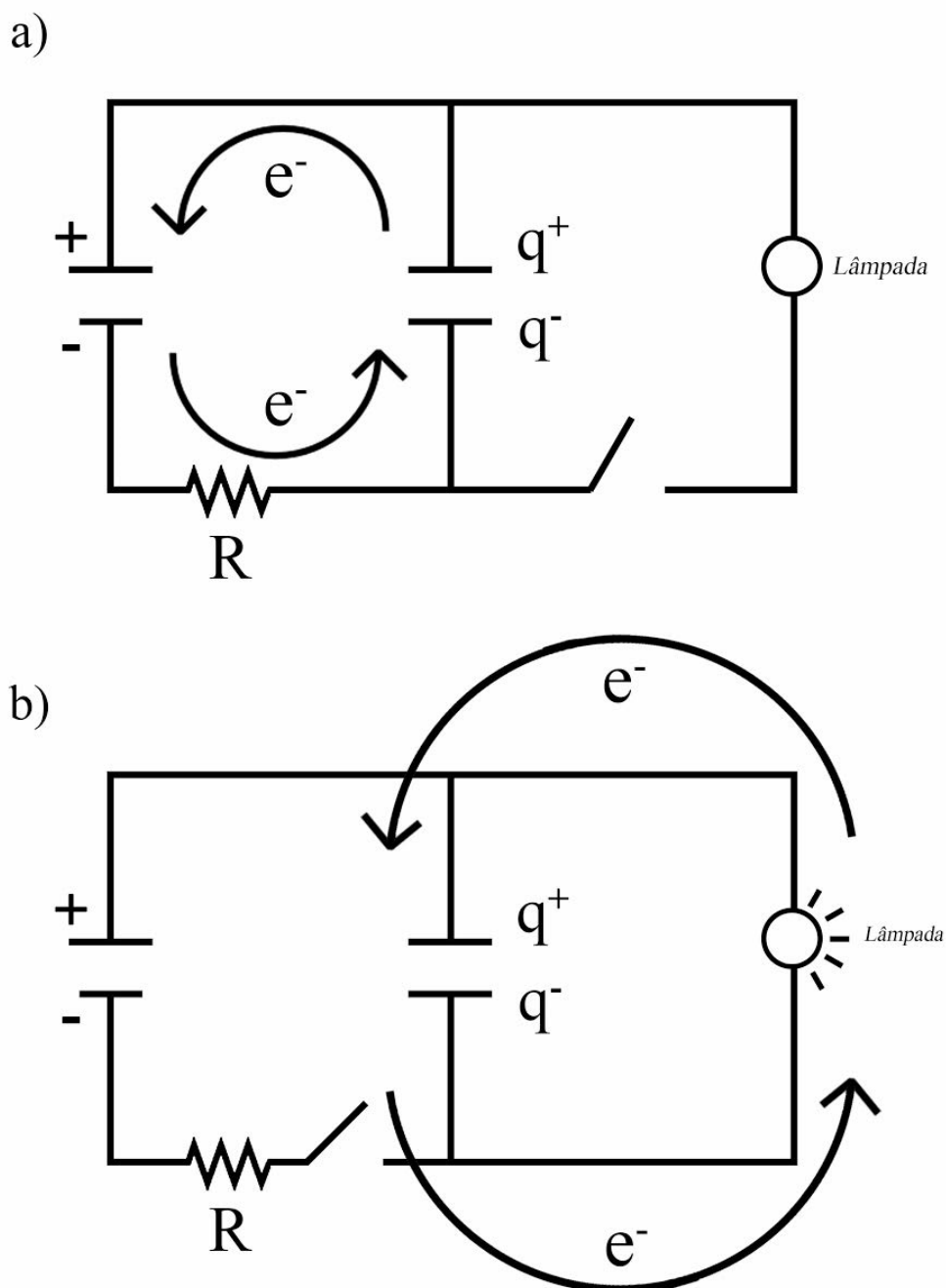


Figura 3. (a) carga externa carregando o capacitor e (b) energia acumulada no capacitor, após armazenar energia, fornece energia à lâmpada.

A quantidade de carga armazenada na dupla camada é diretamente proporcional ao produto da capacitância pela voltagem do sistema, como mostra a equação (1):

$$Q = C V \quad (1)$$

em que Q é a quantidade de carga em coulomb, V a voltagem em volts e C a capacitância em farads.^{10, 13}

A capacitância de um capacitor de placas paralelas ou eletrostático, em que o dielétrico é o vácuo, pode ser calculada por meio da equação (2):

$$C = \frac{\epsilon_0 A}{d} \quad (2)$$

em que ϵ_0 é a permissividade do vácuo, A a área das placas e d a distância entre elas. Quando houver outro dielétrico, a equação (2) pode ser escrita como (3):^{5, 10, 13}

$$C = \frac{\epsilon_r \epsilon_0 A}{d} \quad (3)$$

em que ϵ_r é a permissividade do dielétrico.

A partir das equações 1, 2 e 3 a quantidade de carga armazenada em um capacitor eletrostático é diretamente proporcional à área das placas e da permissividade do dielétrico utilizado e inversamente proporcional à distância entre as placas. A energia E que este capacitor pode armazenar é representada pela equação (4).^{5, 10, 13}

$$E = \frac{C \Delta V^2}{2} \quad (4)$$

A potência máxima que o capacitor é diretamente proporcional ao quadrado da ddp entre os eletrodos, ΔV , e inversamente proporcional à resistência dos componentes do capacitor, R_{res} , ou a resistência equivalente em série do capacitor como apresenta a equação 5.^{5, 10, 13}

$$P_{max} = \frac{\Delta V^2}{4R_{res}} \quad (5)$$

Além dos capacitores eletrostáticos, há no mercado capacitores eletrolíticos e eletroquímicos.^{10, 11, 13} A diferença entre os capacitores eletrolíticos e eletrostáticos é que nos capacitores eletrostáticos há o dielétrico que pode ser vácuo, cerâmica, vidro e polímeros. No caso dos eletrolíticos existe um eletrólito condutor entre os eletrodos e o dielétrico, que acarreta ao sistema uma maior capacitância de acordo com a equação 3. Em ambos os sistemas o armazenamento de energia elétrica é por meio de reações não-faradáicas, ou seja, o armazenamento de carga elétrica está associado à

polarização dos eletrodos.^{2, 10, 11-13} A Figura 4a um esquema de capacitor eletrostático e a Figura 4b de capacitor eletrolítico.

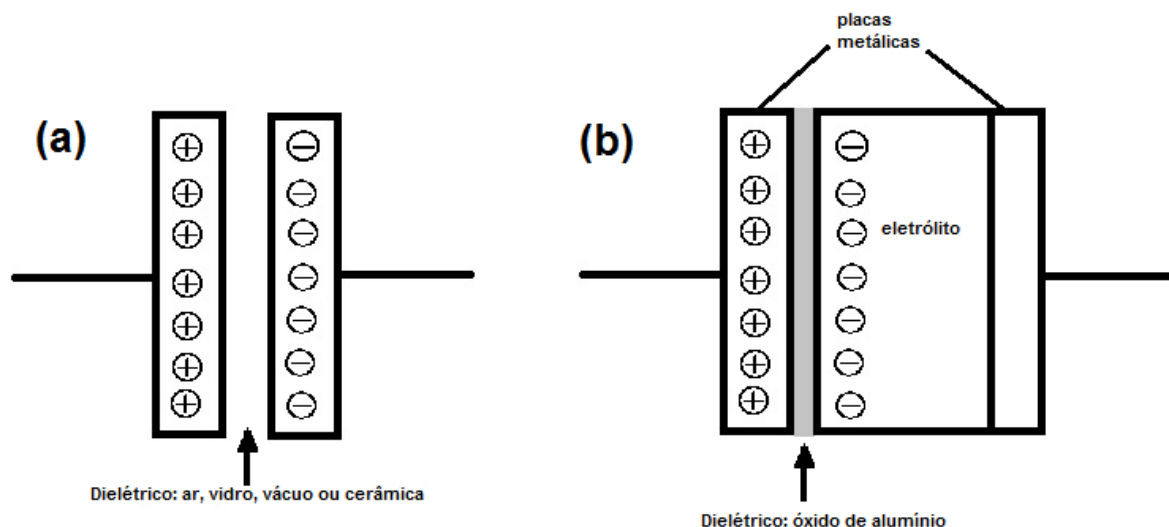


Figura 4. Esquemas de (a) capacitor eletrostático e (b) capacitor eletrolítico.

Além destas duas classificações de capacitores, há mais uma, os capacitores eletroquímicos. Neste tipo os eletrodos são submergidos em um eletrólito, separados por uma membrana semipermeável, que evita o contato entre os eletrodos e permite a passagem dos íons. O eletrólito tem que ser bom condutor, ou seja, ter alto grau de ionização para auxiliar o fluxo de íons e elétrons entre eletrodos. Estes, por sua vez, devem ter em sua composição um material eletroquimicamente estável para não ter sua estrutura alterada nos inúmeros ciclos de descarga/carga. É interessante que o material seja poroso e nanoparticulado para ter grande área superficial.^{5, 10-13}

Os capacitores eletroquímicos ou supercapacitores podem armazenar energia elétrica por reações não-faradaicas como os capacitores eletrostáticos e eletrolíticos. O armazenamento de carga elétrica por meio de reações não-faradaicas está associado ao movimento dos íons do eletrólito e à polarização na interface dos eletrodos com o eletrólito, onde ocorre a formação da dupla camada elétrica.^{5, 10, 11} Estes são conhecidos como capacitores eletroquímicos de dupla camada elétrica e em geral, os eletrodos são compostos por materiais carbonáceos. Além deste, há os pseudocapacitores, no qual o armazenamento de carga é governado por reações

faradaicas, em que a transferência de carga é resultado de reações eletroquímicas. Os eletrodos dos pseudocapacitores são constituídos por óxidos de metais de transição. Há ainda, os capacitores híbridos, em que um dos eletrodos é formado por materiais de carbono e o outro por óxidos de metais de transição.^{1, 2, 5, 11} Logo, o armazenamento de carga elétrica no sistema está relacionado tanto às reações faradáticas como as não faradáticas.^{12, 13} Estas são as razões pelas quais os supercapacitores possuem maior potência específica que às baterias e maior energia específica os capacitores, como a Figura 1. A Figura 4 apresenta os esquemas dos capacitores de dupla camada elétrica, pseudocapacitores e capacitores híbridos.

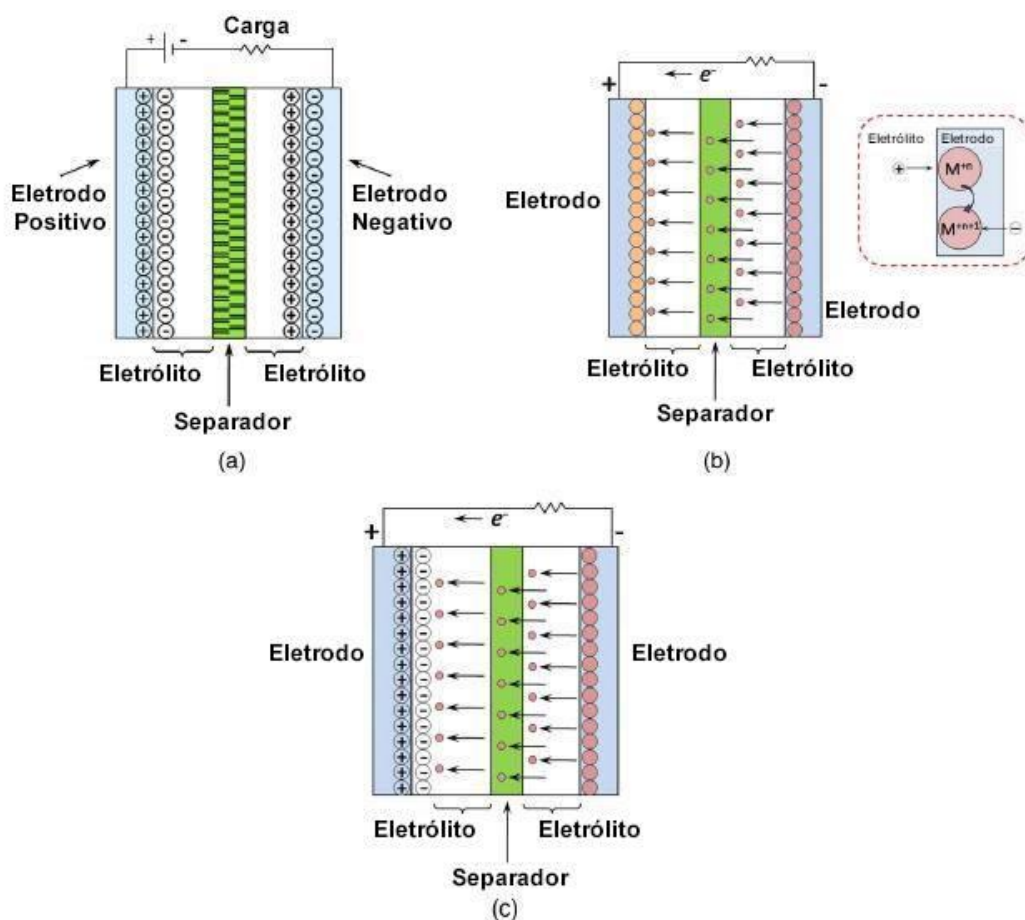


Figura 5. Esquema de (a) Capacitor de dupla camada elétrica; (b) Pseudocapacitor e (c) Capacitor híbrido adaptado de [2].

Para entender que os supercapacitores são superiores aos capacitores eletrostáticos e eletrolíticos, é necessário analisar o que ocorre na interface eletrodo/eletrólito e nas suas proximidades.

A interface eletrodo/solução ou dupla camada comporta-se como capacitor. Como ocorre no capacitor, após aplicação de um dado potencial, a superfície do eletrodo apresentará excesso ou carência de elétrons. Logo, a solução apresentará ou excesso de cátions ou de ânions.¹⁴ Diferente do capacitor eletrostático a interface eletrodo/solução é mais complexa, já que é formada por diversas camadas compostas por íons e solvente.

A camada interna é composta por moléculas de solvente e íons adsorvidos especificamente na superfície do eletrodo, limita o plano interno de Helmholtz(PIH) que está a distância x_1 do eletrodo, definido pelo centro elétrico dos íons adsorvidos especificamente. Os íons solvatados interagem por forças eletrostáticas com eletrodo, se aproximando até a distância x_2 , definido pelo centro elétrico destes íons, caracterizando o plano externo de Helmholtz(PEH). E há a camada difusa, composta por íons não adsorvidos especificamente não interagem com o eletrodo.^{13, 14} A Figura 6, exemplifica o modelo da interface eletrodo/solução.

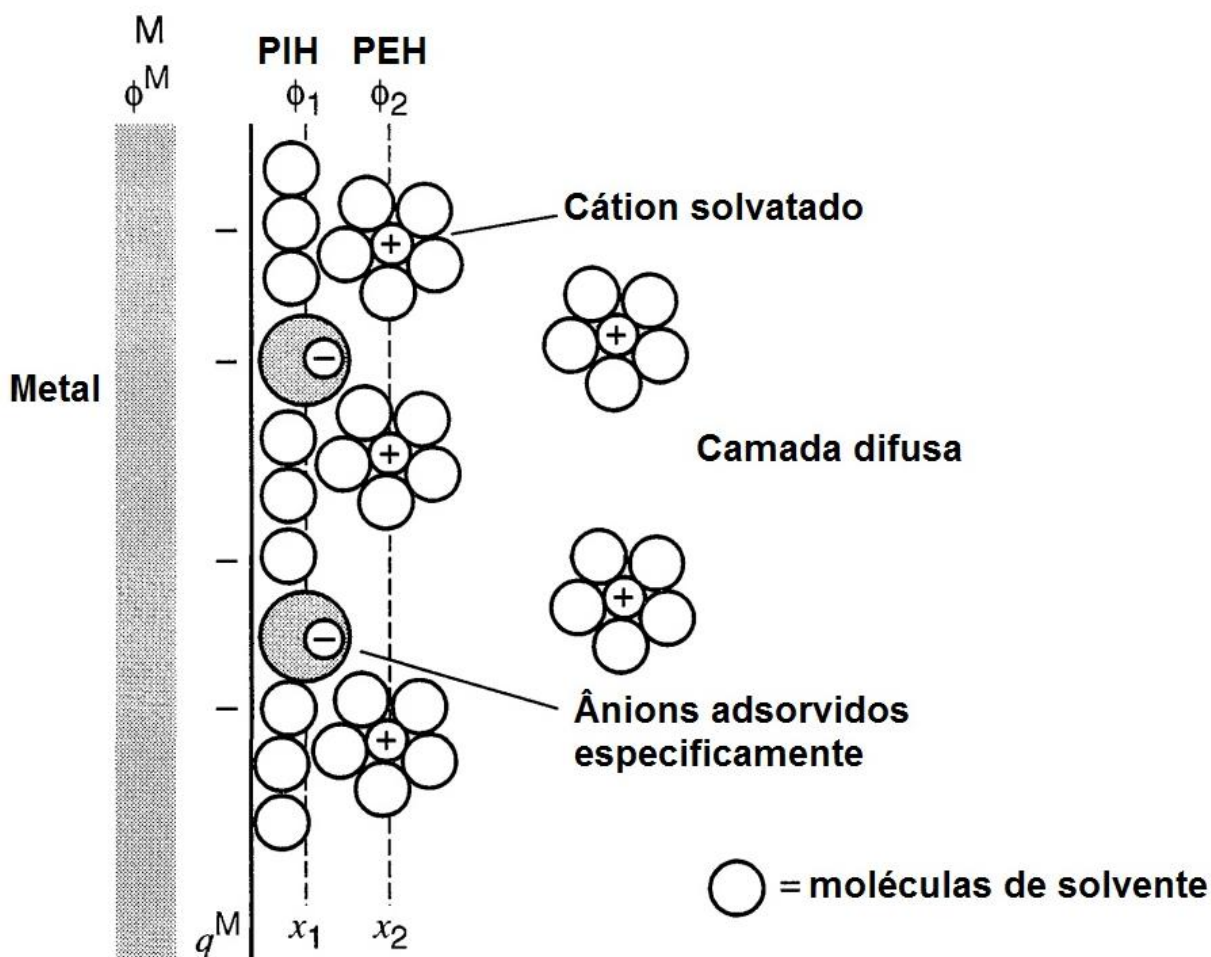


Figura 6. Modelo da dupla camada e os íons e moléculas envolvidos, adaptada de [38].

A espessura da dupla camada elétrica é da grandeza de angstroms (\AA), ou seja, muito menor em comparação a distância entre eletrodos dos capacitores eletrostáticos e eletrolíticos.¹⁴ Como a capacitância é inversamente proporcional à distância entre os eletrodos, conclui-se que os supercapacitores terão capacitância muito maior que os outros tipos de capacitores. Esta capacitância poderá ser ainda maior, se os eletrodos forem constituídos por materiais porosos.^{5, 10-13}

1.3 Materiais de eletrodos para armazenamento e geração de energia

A capacidade de dispositivos eletroquímicos armazenarem energia é determinada pelo tipo de material utilizado na fabricação dos eletrodos e pelo tipo de eletrólito, no entanto o material que compõe o eletrodo tem maior influência uma vez que a transferência de carga ocorre na superfície dos eletrodos.⁴ Assim sendo, tanto a estrutura quanto a capacidade de adsorção/dessorção do material contribuem diretamente para transferência de carga. Então, materiais porosos com grande área superficial, vão ter maior capacidade de adsorção do que aqueles materiais não-porosos e de menor área superficial. Além disso, os materiais devem ter alta estabilidade eletroquímica, para que ao decorrer de reações de descarga/carga os eletrodos não sofram algum tipo de estresse físico. Materiais que apresentem estas características possuem grande potencial na fabricação de eletrodos de dispositivos armazenadores de energia.^{1, 2, 15}

Atualmente há diversos tipos de materiais utilizados na fabricação de eletrodos, mas destacam-se materiais carbonáceos tais como grafite, carvão ativado, nanotubos de carbono e grafeno, bem como óxidos/hidróxidos de metais de transição.^{1, 15, 16} Os materiais de carbono apresentam grande área superficial, alta condutividade elétrica, capacitância específica estável, alta estabilidade química e eletroquímica. Enquanto que os óxidos/hidróxidos de metais de transição apresentam vantagens como alta capacitância específica, suas estruturas possibilitam intercalação de íons, alta densidade de energia e baixa resistência.¹⁵⁻¹⁷

No entanto, os materiais carbonáceos apresentam baixa densidade de energia enquanto que os óxidos/hidróxidos de metais de transição sofrem com estresse durante os processos de carga/descarga ocasionando variação de volume, ocasionando na irreversibilidade da reação e perda de capacitância.^{1, 2} Com a necessidade minimizar os problemas destes materiais, estudos têm sido realizados com materiais nanoestruturados, com diferentes morfologias, estruturas, tamanhos dos poros e composições. Ainda, estudos revelaram que compósitos e/ou misturas de materiais carbonáceos e óxidos/hidróxidos de metais de transição apresentam efeitos complementares, diminuindo propriedades indesejadas e aprimorando as desejadas.

Por exemplo, em um compósito destes materiais, o material carbonáceo com grande número de poros e grande área superficial facilitará o acesso dos íons e elétrons à superfície dos óxidos/hidróxidos. Tang, Tang e Gong, 2012 sintetizaram compósito de Ni(OH)₂ com NTC com alta densidade de energia e elevada capacitância específica (3300 F g⁻¹). Enquanto Zhang, Xiong e Zhao 2013, com compósito semelhante obtiveram capacitância específica de 1235 F g⁻¹ em densidade de corrente de 1,0 A g⁻¹, além de manter 80% da capacitância original depois de 500 ciclos de carga/descarga.^{1,}

16

1.3.1 Materiais carbonáceos

O carbono pode se rearranjar em inúmeras configurações, formando diferentes compostos, mas, com algumas propriedades permanecendo semelhantes. Alguns podem apresentar maior condutibilidade térmica, enquanto outros apresentam grande área superficial, mas sendo isolantes elétricos e térmicos. Dentre esses materiais, alguns destacam-se para aplicações em sistema eletroquímicos, como por exemplo o grafite, *carbon black*, nanotubos de carbono (NTC) e grafeno, estes dois últimos sendo muito estudados atualmente.¹⁵⁻²⁰

O grafite é um material carbonáceo que é composto por camadas de carbonos, estes ligados uns aos outros com hibridização sp². Esta hibridização é formada pelos orbitais 2s, 2p_x e 2 p_y, enquanto que o orbital 2p_z, possui um elétron que forma um orbital deslocalizado de simetria π. Isto estabiliza as ligações dentro do plano do carbono, além disso, resulta na mobilidade elétrons π, tornando bom condutor de elétrons.²¹ A condutibilidade elétrica do grafite pode chegar a 2,0 x 10⁴ S cm⁻¹, e condutividade térmica a 1500-2000 Wm⁻¹ K⁻¹. Entretanto sua área superficial é relativamente baixa, entre 10-20 m² g⁻¹.^{15, 21}

O *carbon black* é um material com ampla gama de aplicações desde tratamento de efluentes, separação de gases, purificação do ar até sua aplicação em sistema eletroquímicos e armazenamento de energia como baterias, supercapacitores e células combustíveis.^{2, 15, 16, 22, 23} Este tipo de estrutura de carbono possui poros em sua superfície, resultando em grande área superficial, em torno de 1000 m² g⁻¹.^{21, 22} A

grande área superficial e a porosidade são propriedades procuradas em materiais com fins adsortivos e eletroquímicos, entretanto, a presença de poros pode ser um problema. Um exemplo é o fato de que se forem menores em relação ao tamanho dos íons dos eletrólitos, não contribuem para o armazenamento de carga. Mas, de forma geral eletrodos com *carbon black* apresentam bom desempenho em sistemas eletroquímicas, podendo apresentar capacitâncias específicas como 100 F g^{-1} .^{2, 16, 21, 22} Grafite e *carbon black* apresentarem propriedades satisfatórias para compor eletrodos em sistemas geradores de energia. Todavia, atualmente há materiais como os nanotubos de carbono que exibem um conjunto de propriedades que superam *grafite* e *carbon black*.

Material da atualidade, tendo sua espessura comprável à de um átomo, os nanotubos de carbono (NTCs) mostram-se muito eficientes para aplicações em dispositivos armazenadores de energia. Isto porque, possuem mesoporos acessíveis e alta área superficial, em torno de $1300 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Outro fator que pode contribuir para baixa resistência é o fato dos carbonos estarem ligados uns aos outros com hibridização sp^2 .^{15-18, 21} Além disso, possuem propriedades mecânicas excelentes como dureza, resistência a deformação elástica, tração e compressão, podendo ser utilizados como materiais de reforço em compósitos baseados em plásticos e em outros materiais. Enquanto o grafeno é considerado semicondutor de *band-gap* zero, se diz considerado, pois a banda valência e banda de condução do grafeno são muito próximas, e a energia que o elétron precisa para deixar a banda de valência é próxima de zero. Os NTCs têm diferentes energias de *band-gap*, que variam de acordo do diâmetro do tubo e sua morfologia, assim como sua condutividade elétrica. Ainda, estudos recentes mostram que NTCs podem ser usados para criar músculos artificiais devido a sua condutividade elétrica em conjunto ao fato de não possuir fadiga, pois mantem sua integridade estrutural mesmo se comprimidos e relaxado por cerca de 500 mil vezes.^{2, 15, 16, 23}

No fim do século XIX cientistas observaram que era possível a intercalação de íons entre as várias camadas do grafite, logo se imaginou a possibilidade de obtenção de apenas uma dessas camadas. Mas, somente na década de 1940 que análises teóricas por difração de raios-X do grafite possibilitaram observar e comprovar a estrutura do grafeno e suas possíveis propriedades.¹⁹

Em 2004 Geim e um grupo de pesquisadores reportaram um método para obtenção de monocamadas de grafite. Este método consistia na exfoliação mecânica do grafite, ou seja, uma descamação removendo as camadas de grafite uma a uma, permitindo a obtenção de algumas poucas camadas que foram então isoladas à apenas uma.^{1, 18, 19}

Portanto pôde-se afirmar que o grafeno é uma monocamada de átomos de carbono com hibridização sp^2 em arranjo de anéis de seis membros de um átomo de espessura. Devido a esta hibridização sp^2 , o grafeno apresenta elétrons π deslocalizados por sua estrutura e, além disso, há orbitais p não utilizados nas ligações C-C que contribuem para passagem de elétrons.^{1, 17-20}

Nos últimos anos, as pesquisas utilizando grafeno vêm aumentando consideravelmente, pois este pode ser aplicado em eletrodos para baterias recarregáveis e supercapacitores, biossensores e nanocompósitos. Estes estudos devem-se as características superiores em relação aos demais materiais de carbono como, por exemplo, condutibilidade elétrica (maior que 2000 S cm^{-1}) e térmica ($4840\text{-}5300 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$), alta dureza, flexibilidade, altíssima área superficial e *band-gap* zero.¹⁵⁻²⁰ Além disso, o grafeno serve de base para outros materiais como fulereno e nanotubos de carbono.²⁰

Devido à suas propriedades físicas e químicas, o interesse no grafeno é para utiliza-lo em dispositivos armazenadores de energia, entretanto como estas propriedades são diferenciadas, o grafeno tem ampla variedade de aplicações.^{20, 24}

1.3.2 Hidróxido de níquel

O hidróxido de níquel é um material de grande interesse para aplicações em eletrodos de sistemas eletroquímicos como baterias secundárias, supercapacitores e dispositivos eletrocromáticos.²⁵ Uma vez que apresenta reversibilidade nas reações de oxidação/redução, comportamento eletroquímico definido, alta densidade de energia e baixo custo.^{6, 25}

O hidróxido de níquel apresenta uma estrutura hexagonal compacta, onde estas formam camadas ao longo do eixo cristalográfico c, como mostra a Figura 6.^{25, 26}

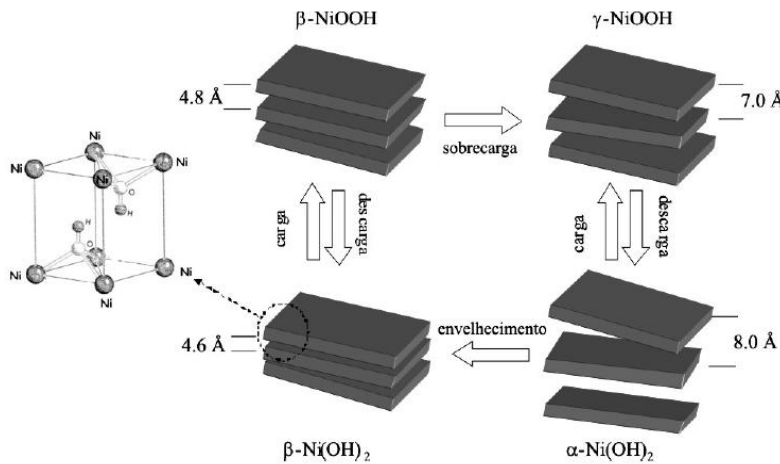


Figura 7. Diagrama de Bode que demonstra as diferenças entre as fases do hidróxido de níquel. Adaptado de [25].

As mudanças de fase durante a redução e oxidação do óxido/hidróxido de níquel e o seu envelhecimento foram propostas por Bode e colaboradores em 1966.²⁶ Pode-se observar que as estruturas de $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ e $\beta\text{-NiOOH}$ apresentam maior ordem nas camadas, sendo que estas formam cristais bem definidos. Enquanto que as estruturas $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ e $\gamma\text{-NiOOH}$, apresentam maior desordem estrutural das camadas, além disso, outra diferença é o maior distanciamento entre estas camadas para as estruturas do $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ e $\beta\text{-NiOOH}$. Esse distanciamento tem efeito direto nas propriedades eletroquímicas, pois quando o distanciamento entres das camadas é maior, mais sítios ficam disponíveis para os íons se inserirem entre as camadas aumentando a capacidade de transferência e armazenagem de carga do Ni(OH)_2 .^{25, 27, 28}

Em processos de carga/descarga as fases sofrem mudanças, $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ após certo tempo de ciclagem pode cristalizar à fase $\beta\text{-Ni(OH)}_2$. Quando ocorre sobrecarga durante as reações de carga/descarga, o $\beta\text{-NiOOH}$ se converte à $\gamma\text{-NiOOH}$, e sendo esta reação irreversível o material perde sua capacidade de ser carregado. Além disso, a ciclagem $\beta\text{-Ni(OH)}_2 \rightleftharpoons \beta\text{-NiOOH}$ passa por deformação mecânica, enquanto que para $\alpha\text{-Ni(OH)}_2 \rightleftharpoons \gamma\text{-NiOOH}$ isto não acontece. Sendo assim esta última é mais adequada para o uso em dispositivos armazenadores de energia.^{25, 28}

Reações de descarga/carga provocam estresse mecânico levando ao inchaço do material, como consequência a interação entre eletrólitos é afetada, assim como o material ativo, ocasionando no aumento da resistência do material. Na tentativa de diminuir a formação dessas outras fases, diferentes aditivos ao de Ni(OH)_2 foram estudados.²⁹

Wang et al. utilizou cobalto e alumínio como aditivos para estabilizar $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ e minimizar a transformação $\alpha\text{-Ni(OH)}_2 \rightarrow \beta\text{-Ni(OH)}_2$. Após a investigação dos eletrodos com e sem aditivos, constataram capacidade de descarga de 319 e 220 mAh g^{-1} , respectivamente. E por voltametria cíclica observaram que a diferença entre os picos de oxidação e redução do material sem aditivo foi 10 mV maior comparado ao eletrodo com aditivo, e quanto menor essa diferença maior a reversibilidade da reação.³⁰ Enquanto que utilizando nanotubos de carbono e grafite como aditivos, Sierczynska et al. obtiveram um eletrodo com capacidade específica de descarga de 276 e 254,9 mAh g^{-1} respectivamente, e após 50 ciclos houve perda de menos de 5% de sua capacidade inicial para os nanotubos de carbono e 12% para grafite em taxa de varredura de 0,2 C.³¹

Devido ao interesse em energia renovável e ao crescente mercado de armazenadores de energia, compósitos de hidróxido de níquel e materiais carbonáceos foram sintetizados por técnica simples e rápida, caracterizados e analisados por métodos eletroquímicos, para observar sua possível aplicação em eletrodos de supercapacitores.

1.4 Síntese empregada

A síntese de materiais por meio do método sonoquímico ou ultrassom é promissora por ser rápida e simples de ser reproduzida e necessitar de pequenas quantidades de reagentes de partida. Neste método os reagentes formam produtos de nanoestruturas únicas e os produtos apresentam estruturas amorfas na maioria dos casos.^{25, 33}

As radiações sônicas de magnitude 20kHz podem quebrar ligações químicas, pois durante o procedimento ocorre a cavitação acústica, ou seja, a formação de microbolhas que crescem e então se colapsam em nanossegundos, induzindo a quebra de ligações moleculares. Devido à rapidez deste fenômeno, temperaturas de 5000 a 25000 K são alcançadas e pelo mesmo motivo, obtém-se velocidades elevadas de esfriamento como 10^{11} K s^{-1} . Esta velocidade de esfriamento leva os produtos a se organizarem e cristalizarem. Quando houver material no interior da bolha, este se volatiliza no momento do colapso e ocorre a formação de nanopartículas amorfas. Como a velocidade é muito elevada na cavitação acústica, a formação e o colapso ocorrem em nanossegundos formando produtos nanoparticulados, desde que não ocorra formação de núcleos de crescimento.²⁵

O Ni(OH)_2 pode ser sintetizado por diferentes métodos, por exemplo, como precipitação química e eletroquímica, hidrotermal, sol-gel, bem como a síntese sonoquímica. Esta última apresenta algumas vantagens sobre as outras como produtos amorfos, inserção de materiais manométricos em materiais mesométricos e deposição de nanopartículas em superfícies cerâmicas e poliméricas.^{33, 34} A síntese sonoquímica para formação de Ni(OH)_2 é feita por dispersão das partículas para inibir o crescimento dos núcleos. A precipitação de Ni(OH)_2 , ou seja, $\text{Ni}^{2+} + 2\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Ni(OH)}_2$, $K_{ps}=5,48 \times 10^{-16}$, ocorrerá se o produto iônico for maior que o K_{ps} em meio básico. Isto significa que a formação de Ni(OH)_2 é diretamente proporcional ao pH do meio. Se o pH estiver na faixa de 10 a 11, melhor será a condição para formação do produto. Duas opções para alcalinização do meio são ureia e NH_4OH . No entanto, a utilização da ureia, torna o processo mais lento, já que ocorre a decomposição para amônio.³⁴

Os materiais nanoestruturados são de grande interesse uma vez que, por possuírem grande área superficial, tem uma superfície de contato elevada, tendo portanto capacidade de adsorção elevada. Em estudos anteriores, foi visto que tanto o Ni(OH)_2 e os materiais carbonáceos possuem características químicas e eletroquímicas interessantes para aplicação em sistemas eletroquímicos de armazenamento de energia. E, os compósitos de materiais carbonáceos com óxidos/hidróxidos de metais de transição também apresentam ampla aplicabilidade em sistemas eletroquímicos. Em outros estudos a combinação Ni(OH)_2 e materiais carbonáceos se mostrou promissora,

somando a isto, os materiais serem utilizados em escala nanometrica espera-se um resultado relevante.

2. OBJETIVOS

2.1. Geral

- Sintetizar, caracterizar e avaliar as propriedades capacitivas do hidróxido de níquel puro e modificado com diferentes materiais de carbono.

2.2. Específicos

- Sintetizar hidróxido de níquel via precipitação sonoquímica.
- Sintetizar hidróxido de níquel suportado por carbono "*black pearl*".
- Sintetizar hidróxido de níquel suportado por nanotubos de carbono
- Sintetizar hidróxido de níquel suportado por grafite
- Caracterizar e avaliar as propriedades capacitivas dos materiais sintetizados.

3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1 Síntese Ni(OH)₂ e Ni(OH)₂/Materiais carbonáceos

Foram preparadas soluções de Ni(NO₃)₂.6H₂O (Vetec) 10,0 mmol L⁻¹ e NH₄OH (Vetec) 1,0 mol L⁻¹. Em Becker de 50 mL adicionaram-se 30 mL de solução Ni(NO₃)₂.6H₂O 10,0 mmol L⁻¹. O Becker foi levado ao ultrasonicador, antes deste ser ligado adicionou-se 600 µL de solução NH₄OH 1,0 mol L⁻¹. A solução final foi ultrasonicada por 5 minutos na potência de 100 W, e na sequência armazenou-se a suspensão resultante.³²

Para a síntese dos compósitos Ni(OH)₂/material carbonáceo, foram preparadas em balões volumétricos de 50 mL dispersão de grafite (Fluka) 0,72 g L⁻¹, de *carbon black* (Cabot *black pearls 2000*) 0,5 g L⁻¹ e de nanotubos de carbono (NTC Co. Ltd.) 0,5 g L⁻¹. Com esse procedimento obteve-se maior precisão ao adicionar o material carbonáceo à solução de Ni(NO₃)₂.

O procedimento adotado para síntese de Ni(OH)₂/grafite, Ni(OH)₂/*carbon black* e Ni(OH)₂/NTC é semelhante ao do Ni(OH)₂. Em Becker de 50 mL adicionaram-se 30 mL de solução Ni(NO₃)₂, e então, adicionaram-se as soluções de materiais carbonáceos em diferentes volumes, com a finalidade de se obter compósitos com quantidades de materiais carbonáceos variadas. Para o grafite foram adicionadas 138, 347, 694 e 1040 µL de dispersão de grafite. Para o *carbon black* adicionaram-se 200, 500, 1000 e 1500 µL de dispersão inicial de *carbon black*. Com o propósito de serem obtidas dispersões contendo 1,0x10⁻⁴; 2,5x10⁻⁴; 5,0x10⁻⁴ e 7,5x10⁻⁴ g de grafite e *carbon black*, respectivamente. Enquanto que para os NTCs adicionou-se apenas 200 µL da solução inicial de NTC, tendo como finalidade obter dispersão final de compósito com 1,0x10⁻⁴ g de NTC. Como a solução de Ni(OH)₂ obtida nesta síntese é translúcida. Ao adicionar os 200 µL de dispersão 0,5 g L⁻¹ NTCs a solução, antes, translúcida, já passou a apresentar aspecto escuro, podendo caracterizar já excesso de NTC. De modo a evitar que o compósito perca as propriedades eletroquímicas do Ni(OH)₂ por excesso de NTC, restringiu-se a quantidade de NTC para 1,0 x10⁻⁴ g.

Em cada uma das soluções de Ni(OH)_2 e materiais carbonáceos preparadas, adicionou-se 600 μL de solução NH_4OH 1,0 mol L^{-1} , e logo após, cada uma das soluções foi sonicada separadamente por 5 minutos na potência de 100 W.

Os materiais carbonáceos foram tratados isoladamente no ultrassonicador com NaNO_3 no lugar do Ni(NO)_3 , mas seguindo o mesmo procedimento para se averiguar se durante a síntese ocorre alterações na superfície destes materiais.

Os materiais também foram liofilizados em liofilizador Liotop. Os frascos contendo soluções foram congeladas à -20°C , conectadas a bomba liofilizadora (Alto vácuo, 200 mmHg, -55°C).

3.2 Caracterização dos materiais

A morfologia dos materiais sintetizados foi analisada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) utilizando Philips FEI Quanta 200. Para analisar a composição dos materiais sintetizados empregou-se as técnicas de espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR) utilizando-se o espectrômetro Shimadzu modelo IR-PRESTIGE-21 e da espectroscopia Raman utilizando-se o espectrômetro WITec modelo Alpha300+, aplicando-se 532nm para fonte de laser. As medidas de difração de raios-X (DRX) foram realizadas por meio do difratômetro da marca PANalytical e modelo X'Pert PRO MPD, utilizando $\text{CuK}\alpha$ como fonte de radiação e técnica de ângulo rasante, 6° . A tensão e a corrente aplicadas foram 40 kV e 30 mA, respectivamente. O intervalo de varredura 2θ foi de 10 a 80° , e passo angular de $0,03^\circ$ com tempo de contagem por ponto de 2,0 s. Preparou-se o material para caracterização depositando-os sobre substrato de vidro e secando por 1 dia, e repetiu esse procedimento 2 vezes.

3.3 Medidas eletroquímicas

Estudos eletroquímicos foram feitos utilizando potenciostato $\mu\text{-AutoLab}$ modelo 125N combinado ao programa NOVA. Primeiramente foram feitas voltametrias cíclicas

dos materiais sintetizados para confirmação da fase α do $\text{Ni}(\text{OH})_2$, cada material foi depositado (aproximadamente $1,0 \mu\text{L}$ de suspensão) sobre eletrodo de platina e seco a temperatura ambiente por 1 dia, este empregado como eletrodo de trabalho. Montou-se célula eletroquímica em Becker de 25 mL, unido à tampa de Teflon® de três orifícios, para posicionamento dos eletrodos de trabalho, auxiliar e referência. Utilizou-se contra-eletrodo (auxiliar) de platina, e eletrodo de referência Ag/AgCl (KCl $3,0 \text{ mol L}^{-1}$), e para eletrólito solução KOH $1,0 \text{ mol l}^{-1}$. Então foi realizada voltametria cíclica potenciostática para cada um dos materiais sintetizados na faixa de potencial de 0,0 a 0,50 V e velocidade de varredura de 25 mV s^{-1} . Para avaliar as capacitâncias dos materiais sintetizados, fez-se a deposição de cada um dos materiais sobre ITO (2 cm^2) utilizando $100 \mu\text{L}$ de suspensão, e deixou secar por 1 dia. Este procedimento foi realizado mais 2 vezes, totalizando três camadas. Feito isso, montou-se célula eletroquímica utilizando Becker de 25 mL, unido à tampa de Teflon® de três orifícios para posicionamento dos eletrodos de trabalho, auxiliar e referência. Os filmes finos dos materiais sintetizados foram utilizados como eletrodo de trabalho, empregou-se contra-eletrodo (auxiliar) de platina, e eletrodo de referência Ag/AgCl (KCl $3,0 \text{ mol L}^{-1}$) e para eletrólito foi utilizada solução KOH $1,0 \text{ mol L}^{-1}$. Em seguida realizou-se voltametria cíclica potenciostática para observar a curva de capacitância para cada um dos materiais. Dez ciclos na faixa de potencial de -0,2 a 0,4 V e nas seguintes velocidades de varredura 10, 25, 50, 75 e 100 mVs^{-1} foram estudados.

Foi realizada espectroscopia de impedância eletroquímica para se averiguar as resistências dos materiais. Utilizando o mesmo procedimento para depositar os compósitos em ITO (2 cm^2) e de forma idêntica para os materiais carbonáceos que passaram por tratamento sonoquímico. Para os materiais carbonáceos sem tratamento, em vez de se repetir o procedimento de deposição por mais 2 vezes, foi repetido apenas 1 vez. Para aplicação da técnica montou-se célula eletroquímica utilizando Becker de 25 mL, junto à tampa de Teflon® de três orifícios para posicionamento dos eletrodos de trabalho, auxiliar e referência. Os eletrodos auxiliar e referência são os mesmos utilizados nas análises anteriores. Utilizando solução ferrocianeto $6,6 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ como eletrólito. Para todos eletrodos utilizados o intervalo de frequência aplicado foi de 100000 a 0,01 Hz. Como a solução utilizada foi de ferrocianeto

averiguou-se o potencial de oxidação do Fe^{2+} por voltametria cíclica para cada eletrodo, de modo a observar de forma mais precisa a resistência dos materiais. Os potenciais nos quais as impedâncias foram realizadas foi de 0,7 V para Ni(OH)_2 , 0,4 V para Ni(OH)_2 /materiais carbonáceos, 0,5 V para materiais carbonáceos com e sem tratamento ultrassônico, exceto grafite sem tratamento que foi utilizado o potencial 0,4 V.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Difractometria por raios-X

A Figura 8 apresenta os difratogramas de raios-X dos materiais carbonáceos modificados com hidróxido de níquel estudados. A partir destes percebe-se que a característica básica dos materiais é não cristalina, devido ao pico largo e sem definição, referente ao plano (001), característica da fase α do Ni(OH)_2 . Pode-se observar pela Figura 8, que ocorre leve deslocamento do pico referente ao plano (001) do Ni(OH)_2 a valores maiores de 2θ devido à adição de CB e NTC síntese do α - Ni(OH)_2 . De acordo com a lei de Bragg o deslocamento à maiores ângulos 2θ significa que diminuiu as distancias entre as lamelas do α - Ni(OH)_2 .³³ A distância entre os planos foi calculado pela lei de Bragg,

$$2d\sin\theta = n\lambda, \quad (6)$$

em que d é a distancia entre os planos do atômicos Ni(OH)_2 , λ é o comprimento de onda, θ é o ângulo de incidência em relação ao plano e n é um número inteiro. Os ângulos de incidência (θ) dos compósitos Ni(OH)_2 ; $\text{Ni(OH)}_2/\text{CB}$; $\text{Ni(OH)}_2/\text{NTC}$ e $\text{Ni(OH)}_2/\text{grafite}$ são $21,10^\circ$; $21,94^\circ$; $21,44^\circ$ e $21,14^\circ$, respectivamente. O calculo da distancia entre os planos atômicos para o hidróxido de níquel, de acordo com a lei de Bragg leva aos seguintes valores para d , 2,138; 2,061; 2,107 e 2,135 Å, para Ni(OH)_2 ; $\text{Ni(OH)}_2/\text{CB}$; $\text{Ni(OH)}_2/\text{NTC}$ e $\text{Ni(OH)}_2/\text{grafite}$, respectivamente. O deslocamento do ângulo 2θ ocasionado pelo adição de materiais carbonáceos na síntese do hidróxido de níquel é insignificante. Todavia, esta aproximação entre os planos pode ter sido ocasionada pela deposição ou adsorção dos materiais carbonáceos na superfície ou acima do Ni(OH)_2 , e assim aproximando os planos atômicos do hidróxido. Ou talvez a inserção de algumas partículas de CB e NTCs, considerando que estas devem ter partículas de no máximo 8,0 Å.

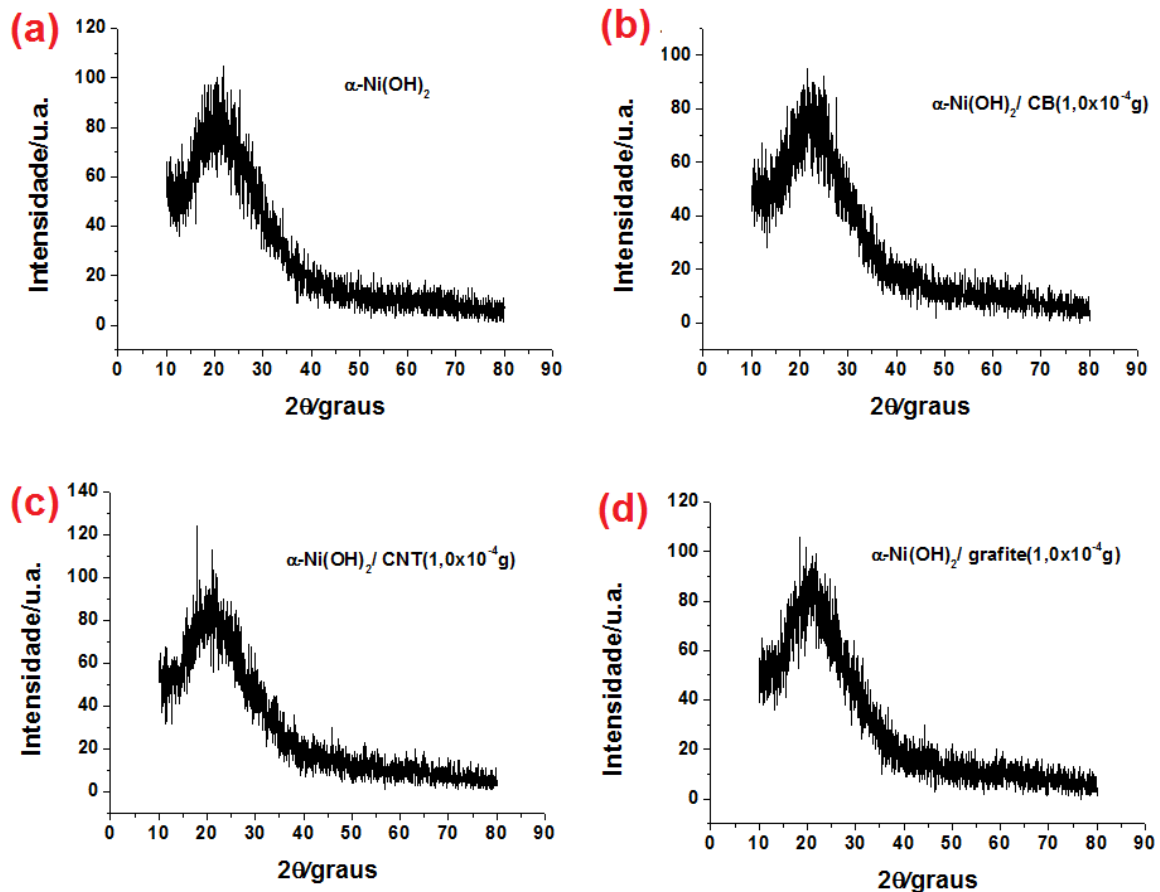


Figura 8. Difratogramas de raios-X para: (a) $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$, (b) $\alpha\text{-Ni(OH)}_2/\text{CB}$, (c) $\alpha\text{-Ni(OH)}_2/\text{NTC}$ e (d) $\alpha\text{-Ni(OH)}_2/\text{grafite}$.

O compósito contendo grafite não apresentou o deslocamento do plano (001), como se observa na Figura 8, isto pode ser explicado pelo fato de que a estrutura do grafite apresenta maior tamanho em comparação com as de NTC e CB. Mesmo o $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ apresentando maior espaçamento entre suas lamelas, a estrutura do grafite é muito maior em comparação ao espaçamento, por isso incapaz de intercalar no hidróxido. Além disso, por ter partículas maiores do que o próprio Ni(OH)_2 sintetizado, o grafite pode não ter adsorvido ou incorporado totalmente no Ni(OH)_2 . Isto bem provável, pois como o difratograma mostrou e como será visto nas seções seguintes, o compósito de Ni(OH)_2 e grafite, teve características mais semelhantes ao Ni(OH)_2 puro

4.2 Espectroscopia infravermelho por transformada de Fourier e Raman

Para melhor investigação do material sintetizado, foram realizados experimentos obtendo espectros de infravermelho por transformada de Fourier e Raman. A Figura 9 apresenta os espectros infravermelhos do α -Ni(OH)₂ puro, e com *carbon black* (CB), NTCs e grafite não liofilizados.

Pode-se observar nos espectros que as análises foram feitas acima de 2000 cm⁻¹, isto foi necessário, pois abaixo de deste valor a quantidade de ruídos era grande, incapacitando análise e identificação de qualquer banda referente aos materiais sintetizados.

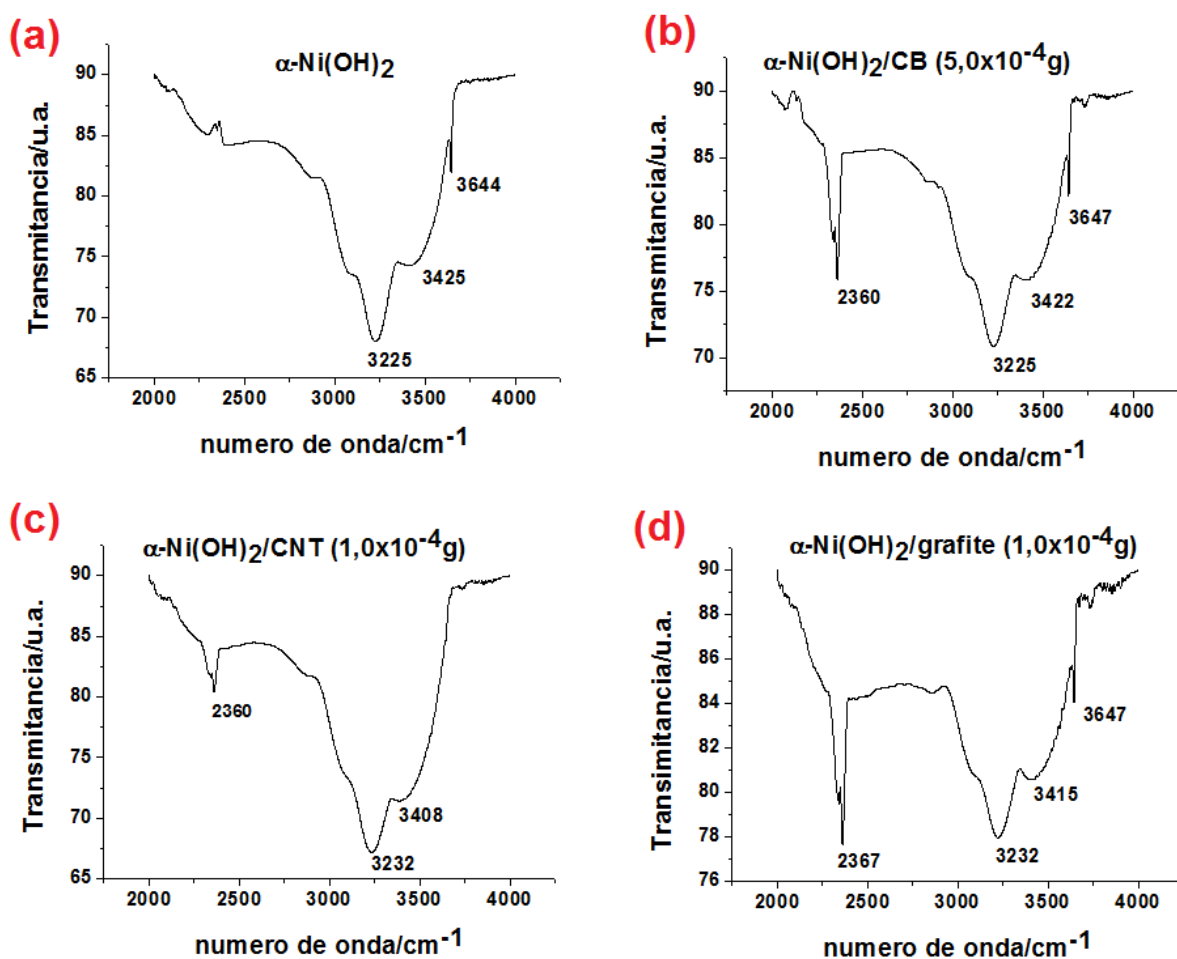


Figura 9. Espectros de infravermelho (a) α -Ni(OH)₂; (b) α -Ni(OH)₂/CB; (c) α -Ni(OH)₂/NTC; (d) α -Ni(OH)₂/grafite não liofilizados.

Observa-se na Figura 9a, 9b e 9d, as bandas 3644, 3647 e 3647 cm^{-1} . Esta banda estreita presente em torno de 3640 cm^{-1} é característica de estiramento de grupos hidroxilas livres, presentes normalmente no $\beta\text{-Ni(OH)}_2$. Figura 9a-9d apresentam banda largas respectivamente em 3425, 3422, 3408 e 3415 cm^{-1} , que representam estiramentos dos grupos hidroxilas ligados a moléculas de água por ligação de hidrogênio.^{35, 36}

Em todos os espectros há uma banda em torno de 3220 cm^{-1} , característica de estiramentos O-H presentes na água. Pois, as amostras estavam em solução aquosa.³⁷ Nos espectros contendo materiais carbonáceos, Figura 9b-9d, há presença de uma banda estreita 2360, 2360 e 2367 cm^{-1} , respectivamente. Estas bandas podem ser atribuídas ao estiramento N-H de sais de amônio (NH_4^+).³⁷ Como na síntese utilizou-se excesso de NH_4OH e a hidroxila foi consumida para formação do Ni(OH)_2 , todos NH_4^+ presentes na dispersão aquosa podem e devem interagir com os outros compostos presentes no meio, e também com a radiação infravermelho.

A Figura 10 apresenta os espectros infravermelhos das amostras liofilizadas. Com a liofilização foi possível observar as bandas características dos materiais abaixo de número de onda 2000 cm^{-1} . Após análise dos novos espectros constatou-se que as bandas de 2360, 3100, 3400 e 3600 cm^{-1} aproximadamente, são respectivamente, características de sais de amônio (NH_4^+), estiramentos O-H presentes na água, estiramentos dos grupos hidroxilas ligados a moléculas de água por ligação de hidrogênio e estiramento de grupos hidroxilas livres, presentes normalmente no $\beta\text{-Ni(OH)}_2$. Nas figuras 10a-10d, há uma banda estreita fraca em torno de 1640 cm^{-1} é característica de vibrações de dobramento angular de moléculas de água, provavelmente presentes entre os planos do hidróxido de níquel.^{35, 36, 38} Também presentes em todos os espectros há uma banda estreita em torno 1380-1390 cm^{-1} , esta pode ser devido a vibrações causadas pela presença de íons nitratos,³⁸ e há a possibilidade de ser íons carbonatos devido a síntese ter sido realizada em sistema aberto.^{35, 36} Para banda estreita em torno de 1040-1070 cm^{-1} presentes em todos os espectros, não ficou claro qual composto presente no sistema gerou esta banda. Presente nos espectros dos compósitos com NTC e CB a banda em 800-830 cm^{-1} pode

ser conferida à alguma vibração de ligação C-C ou C=C. Bem como a banda estreita em 988 cm^{-1} no espectro do compósito de nanotubo de carbono.³⁷ Nos espectros de todos compósitos há presença de bandas em $450\text{-}480\text{ cm}^{-1}$ e $630\text{-}680\text{ cm}^{-1}$, estas são características da vibração de ligações Ni-O e Ni-O-H, respectivamente.^{35, 36 38}

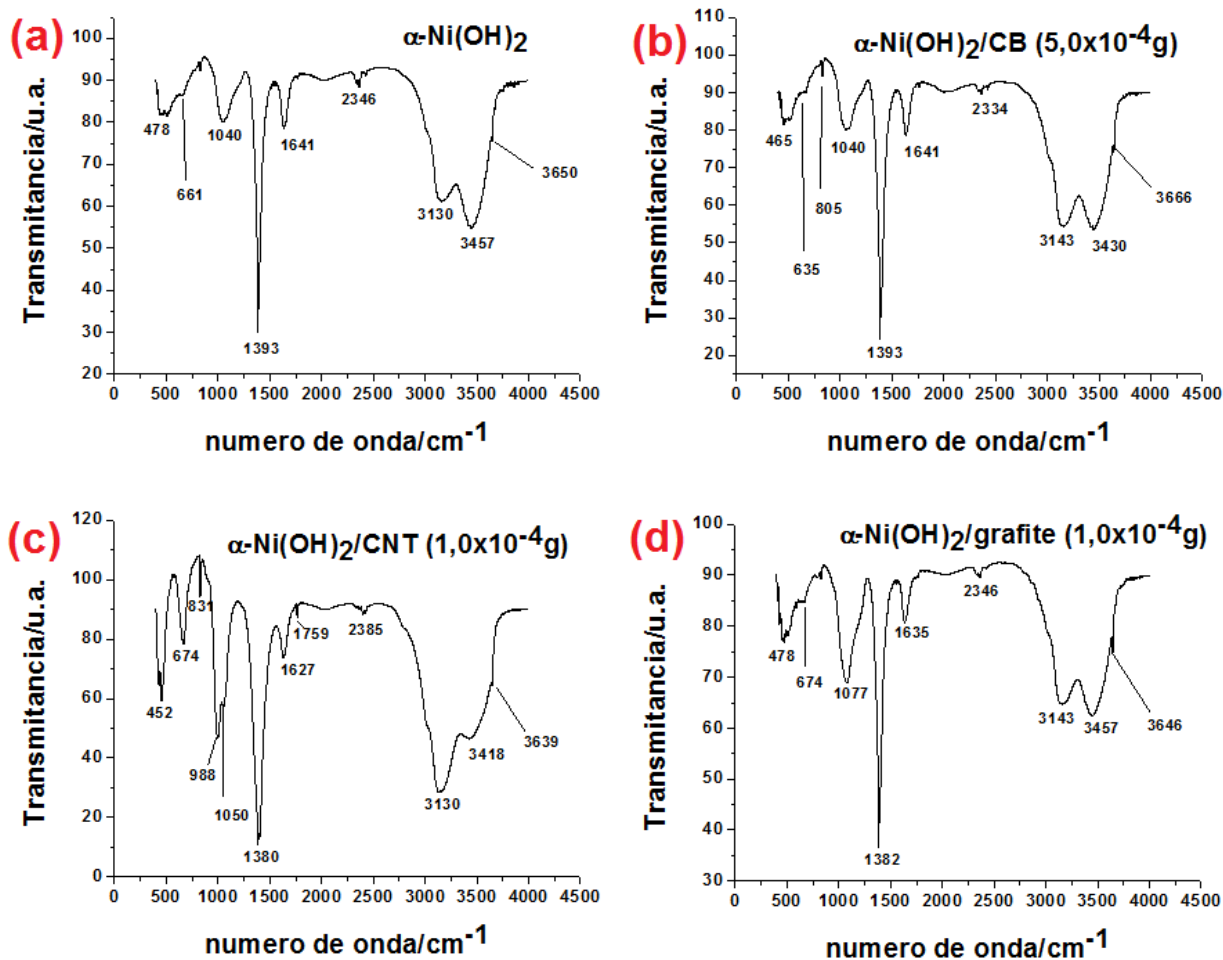


Figura 10. Espectros de infravermelho (a) $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$; (b) $\alpha\text{-Ni(OH)}_2/\text{CB}$; (c) $\alpha\text{-Ni(OH)}_2/\text{NTC}$; (d) $\alpha\text{-Ni(OH)}_2/\text{grafite}$ liofilizados

Na Figura 11 observa-se os espectro Raman dos compósitos preparados.

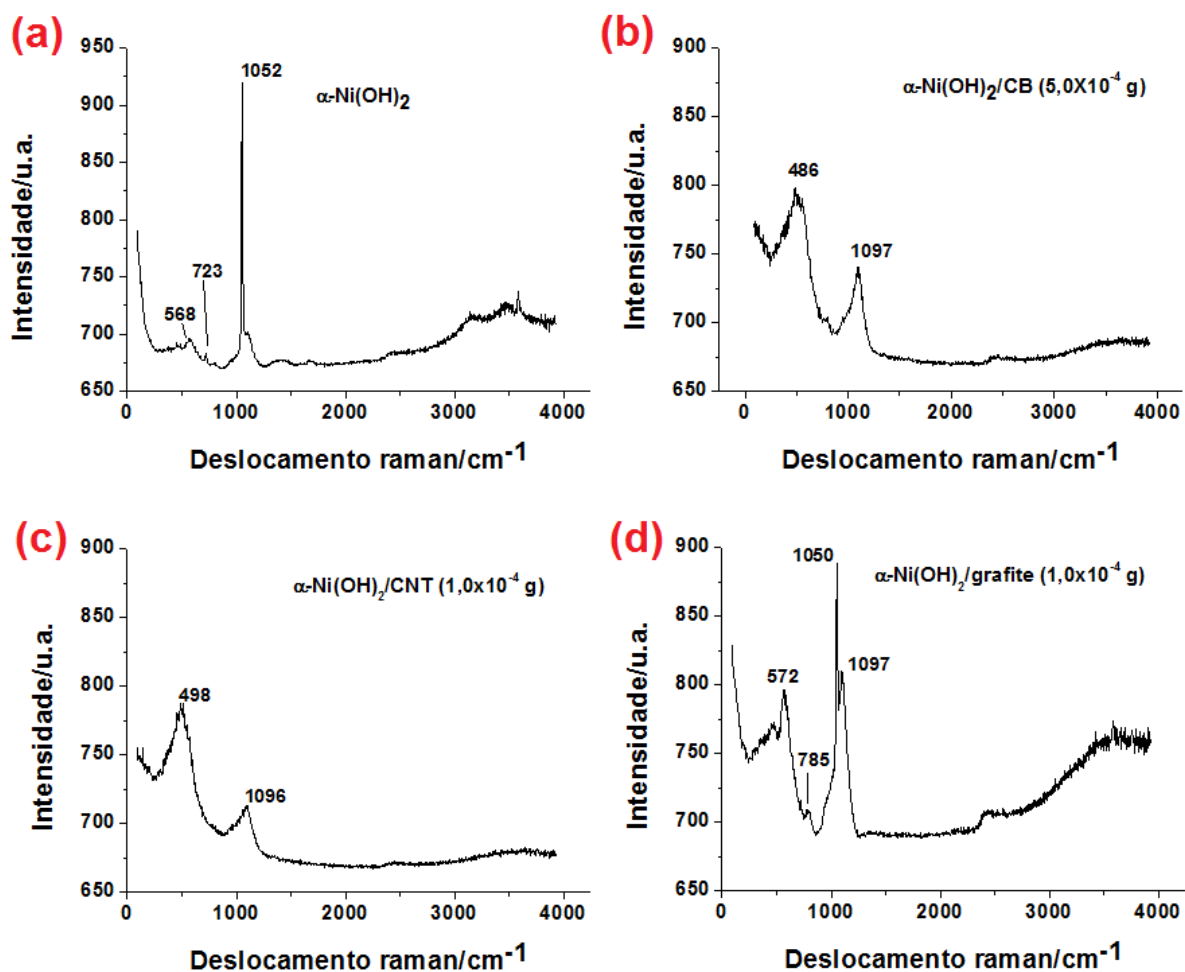


Figura 11. Espectros Raman (a) α -Ni(OH)₂; (b) α -Ni(OH)₂/CB; (c) α -Ni(OH)₂/NTC; (d) α -Ni(OH)₂/grafite.

O espectro 11a apresenta uma banda estreita e intensa em 1052 cm^{-1} , referente da estado vibracional excitado (ν_1) de NO_3^- livre nos planos do $\text{Ni}(\text{OH})_2$.³³ As outras duas bandas de menor deslocamento Raman, e de baixa intensidade, 568 e 723 cm^{-1} também foram analisadas, são respectivamente atribuídas ao modo de rede do α -Ni(OH)₂, e ao modo vibracional (ν_4) de NO_3^- .³⁹ O espectro 11b possui duas bandas 486 e 1097 cm^{-1} , assim como o espectro 11c, que tem bandas semelhantes em 498 e 1096 cm^{-1} , as de menor deslocamento Raman pode ser atribuída a um modo de rede α -Ni(OH)₂, enquanto que a de maior deslocamento é atribuída à modo de rede de segunda ordem do α -Ni(OH)₂.³⁹ Nos espectro 11b e 11c a banda referente ao estado

vibracional ν_1 do NO_3^- não está presente, pois há possibilidade de não ter ocorrido a excitação das moléculas NO_3^- ao estado vibracional em questão. Também a banda em torno de $720\text{-}780\text{ cm}^{-1}$, não estão presentes nos espectros das Figuras 11b e 11c, por serem de baixa intensidade e estreitas, estas podem ter sido omitidas pela banda em aproximadamente 490 cm^{-1} . No espectro 11d tem banda em 1097 cm^{-1} de média intensidade, pode ser atribuída ao modo de rede de segunda do ordem do $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$. Em 1050 cm^{-1} há uma banda intensa e estreita característica de modos vibracionais ν_1 de NO_3^- livres. Em 785 cm^{-1} há uma banda fraca referente a modos vibracionais de NO_3^- livres e uma banda referente a modos de rede do $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ pode ser observada em 572 cm^{-1} .³⁹

Nos espectros Raman e de FTIR observou-se a presença principalmente de NO_3^- , OH^- , NH_4^+ em todos os compósitos. Que devem estar intercalados nas estruturas dos compósitos, ou seja, entre os planos do $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ e adsorvidos nos materiais carbonáceos. Podendo alguns destes íons terem sido inseridos nos NTCs e entre os planos do grafite. Estes íons presentes nas estruturas dos compósitos são essenciais para pretensões de se obter um material que possa armazenar maior quantidade de carga e possuir maior condutibilidade de corrente elétrica.

4.3 Microscopia eletrônica de varredura

Analisando a morfologia dos materiais obtidos por MEV, nota-se que há pouquíssima diferença entre as morfologias dos materiais sintetizados. Sendo que estes consistem principalmente de agregados granulados, além de apresentarem espaços vazios em sua estrutura.

Abaixo, a Figura 12 mostra as imagens do MEV ampliadas 30000 vezes. Pode-se observar que os “grãos” que formam os agregados tem dimensões variadas, podendo ser 20 vezes menor do que a escala ($2,0\text{ }\mu\text{m}$) até igual este valor. Essa variação nas dimensões do $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ pode ter sido ocasionada pelo fato de que em alguns pontos o fenômeno de formação e colapso das bolhas durante a síntese não foi

muito rápida. E isto, permitiu que nesses pontos ocorresse crescimento maior das estruturas.

Na Figura 13 com magnitude 15000 vezes, pode-se melhor visualizar a distribuição dos agregados, dos espaços vazios e as dimensões nos materiais. A presença de espaços vazios é interessante para estes materiais, pois quanto maior número de espaços vazios mais íons podem acessá-los, e assim a aumentar a passagem de elétrons por estes materiais.⁴⁰ Pelas escalas da Figura 12 e 13, há vazios na morfologia do material de 5,0 μm , este espaço é suficiente para íons e moléculas adentrarem na estrutura dos compósitos.

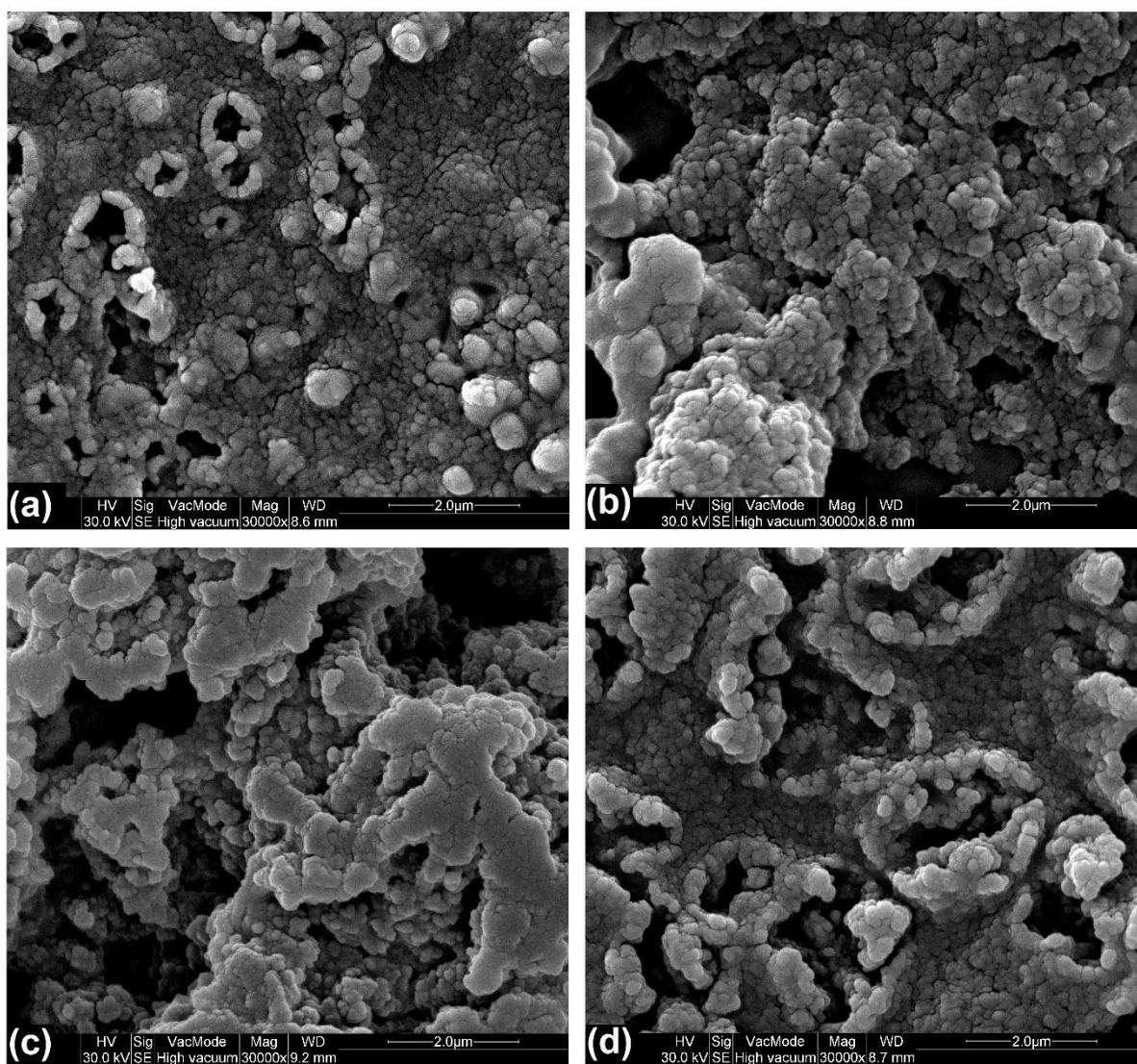


Figura 12. Imagens MEV ampliadas 30000vezes de (a) α -Ni(OH)₂; (b) α -Ni(OH)₂/CB; (c) α -Ni(OH)₂/NTC; (d) α -Ni(OH)₂/grafite.

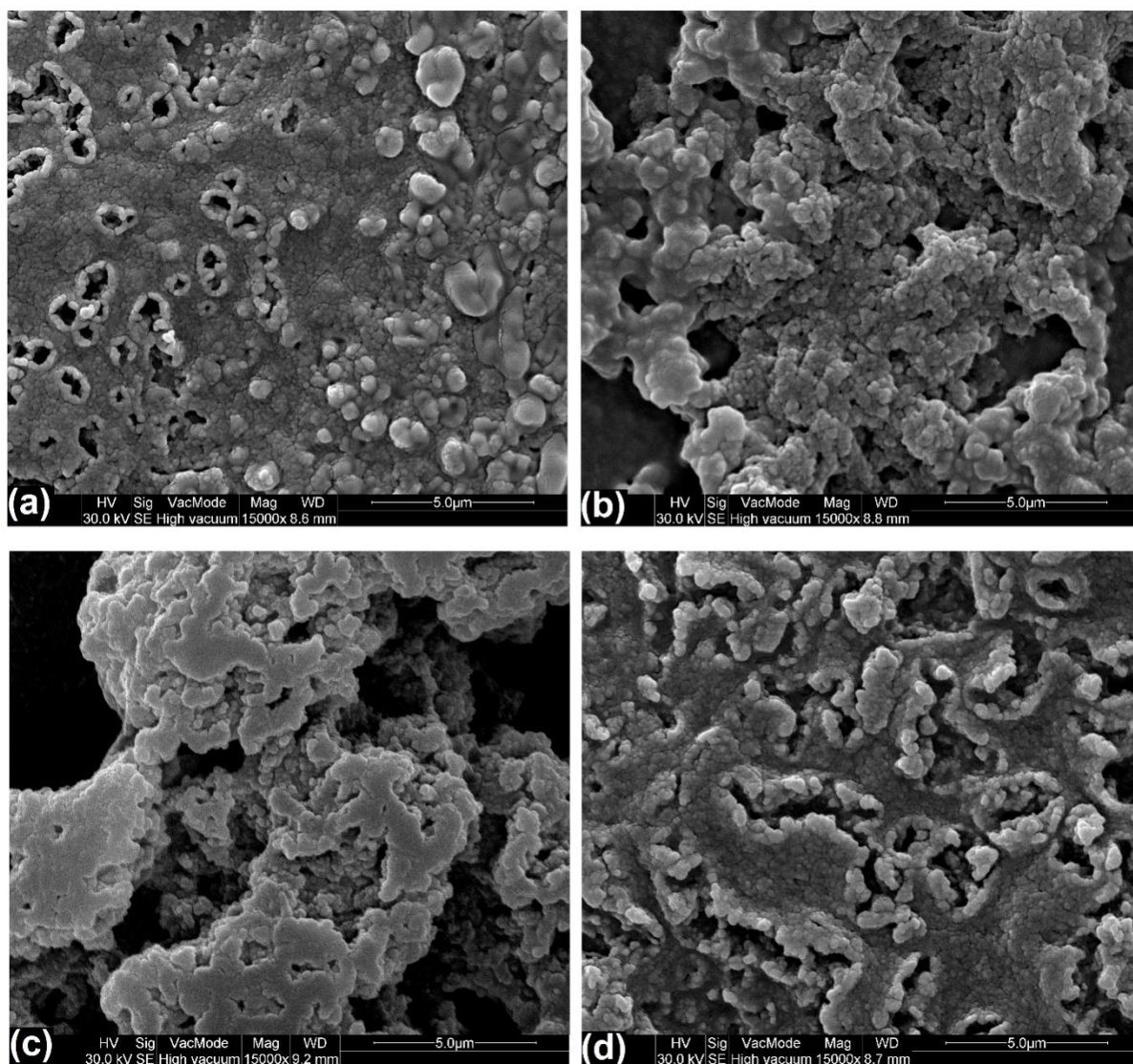


Figura 13. Imagens MEV ampliadas 15000 vezes de (a) α -Ni(OH)₂; (b) α -Ni(OH)₂/CB; (c) α -Ni(OH)₂/NTC; (d) α -Ni(OH)₂/grafite.

4.4. Estudos eletroquímicos

No intuito de determinar qual quantidade de CB, NTC e grafite seria a melhor em combinação com o α -Ni(OH)₂, realizaram-se voltametrias cíclicas com todos materiais obtidos nas diferentes rotas sintéticas. Deste modo, pode-se observar os picos de oxidação e redução (α -Ni(OH)₂ + e⁻ ⇌ γ -NiOOH) do α -Ni(OH)₂ e como a quantidade de material carbonáceo os afeta, a Figura 14 apresenta a voltametria cíclica do α -Ni(OH)₂ com diferentes quantidades de *carbon black* utilizadas.⁴¹

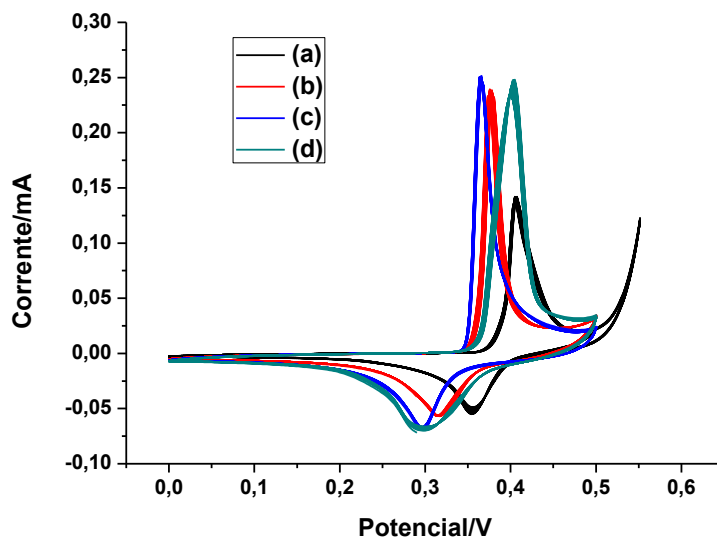


Figura 14. Voltametrias cíclicas do $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ com diferentes quantidades de *carbon black*: (a) $1,0 \times 10^{-4}$ g; (b) $2,5 \times 10^{-4}$ g; (c) $5,0 \times 10^{-4}$ g e (d) $7,5 \times 10^{-4}$ g. Velocidade de varredura de 25 mV s^{-1} . KOH $1,0 \text{ mol L}^{-1}$.

Pela Figura 14 pode se notar que com acréscimo da quantidade de CB utilizada ocorre o aumento na intensidade dos picos anódico e catódico, isso já é esperado devido às propriedades físicas do *carbon black*, pois este possui grande área superficial e poros. Assim eletrólitos/íons podem ser adsorvidos na sua superfície aumentando o fluxo de elétrons.^{21, 22} Entretanto, era esperado que o compósito com $7,5 \times 10^{-4}$ g de CB obtivesse maior pico de corrente, já que uma maior massa de CB deve ter um fluxo de elétrons maior. Mas, este apresenta quantidades semelhante de passagem de elétrons ao compósito com $5,0 \times 10^{-4}$ g de CB, isto pode ser devido a uma saturação dos poros ou da própria superfície do *carbon black*. Para escolher o compósito contendo CB foi observada a diferença entre os máximos dos picos catódicos e anódicos ($\Delta E_{a,c}$).²⁷ No compósito com $5,0 \times 10^{-4}$ g de CB esta diferença é menor, logo há maior reversibilidade da reação.²⁷ Não obstante, o pico anódico do compósito com $7,5 \times 10^{-4}$ g de CB está deslocado para maior potencial, requisitando mais energia para realizar a reação de oxidação. E também, a reversibilidade eletroquímica para o compósito contendo $5,0 \times 10^{-4}$ g de CB é maior, pois enquanto que no compósito com $7,5 \times 10^{-4}$ g de CB o pico anódico apresenta cinética rápida, o pico catódico apresenta

cinética um pouco mais lenta em relação ao compósito com $5,0 \times 10^{-4}$ g de CB. Neste último as cinéticas das reações catódicas e anódicas são mais semelhantes, que teoricamente, facilidade a reversibilidade química.

Para os compósitos sintetizados com grafite, os materiais demonstraram comportamento diferente em relação aos compósitos com CB. A Figura 15 apresenta os voltamogramas cíclicos dos compósitos contendo grafite. O aumento da quantidade de grafite no compósito acarretou a diminuição da intensidade dos picos de oxidação e redução do material, mas os três compósitos com maior de quantidade de grafite apresentaram comportamentos semelhantes. E também o $\Delta E_{a,c}$ foram muito próximos, obtendo valores aproximados de 0,066; 0,070; 0,083 e 0,055 V para os compósitos com $1,0$; $2,5$; $5,0$ e $7,5 \times 10^{-4}$ g de grafite, respectivamente. Pode-se ainda observar na Figura 15 que o compósito contendo $7,5 \times 10^{-4}$ g de grafite tem seu pico anodico deslocado para maiores potenciais e o seu pico catódico apresenta ser mais largo que os outros. Isto significa que nesta reação de redução a cinética está mais lenta em comparação com os outros, caracterizando baixa reversibilidade eletroquímica. Além da reversibilidade química da reação o compósito com $1,0 \times 10^{-4}$ g de grafite apresenta boa reversibilidade eletroquímica. Por esses motivos nota-se que o compósito com $1,0 \times 10^{-4}$ g de grafite se destaca entre os outros. Os resultados da voltametria cíclica do compósito com grafite, evidenciam que o grafite não reagiu de forma satisfatória com o Ni(OH)_2 . Pois, como foi apresentado nos resultados de DRX, este compósito não teve alteração significativa em sua estrutura cristalina comparando-o ao Ni(OH)_2 puro. Este fato deve-se provavelmente ao tamanho das partículas do grafite, uma vez que, CB e NTC interagiram com o Ni(OH)_2 , e estes possuem partículas menores do que o grafite.

Era de se esperar comportamento distinto entre os compósitos com CB e grafite. Esta distinção pode ser atribuída ao fato de que o grafite e o CB possuem estruturas diferentes, enquanto o CB possui poros, o grafite é formado por lamínas de carbono hibridização sp^2 .^{15, 21, 22} E isto foi observado nas voltametrias, pois os compósitos com maior quantidade de *carbon black* foram melhores do que aqueles com pouca. E, os compósitos com menor quantidade de grafite foram melhores do que aqueles com maior. Isto pode ser pelo fato de que no caso do CB, quanto mais CB, maior quantidade de poros, e logo, maior área superficial para adsorção de íons podendo contribuir para

maior condutibilidade do material.^{1, 21} No caso do grafite, que possui partículas maiores comparando-o ao CB e também menor área superficial. A quantidade de grafite em excesso afetou as qualidades do α -Ni(OH)₂, por talvez não ter reagido, causando diminuição na transferência de carga. Deste modo, os resultados insatisfatórios das voltametrias cíclicas das amostras com maior quantidade de grafite são compreensíveis considerando o fato de o grafite mesmo na menor massa não ter reagido com Ni(OH)₂.

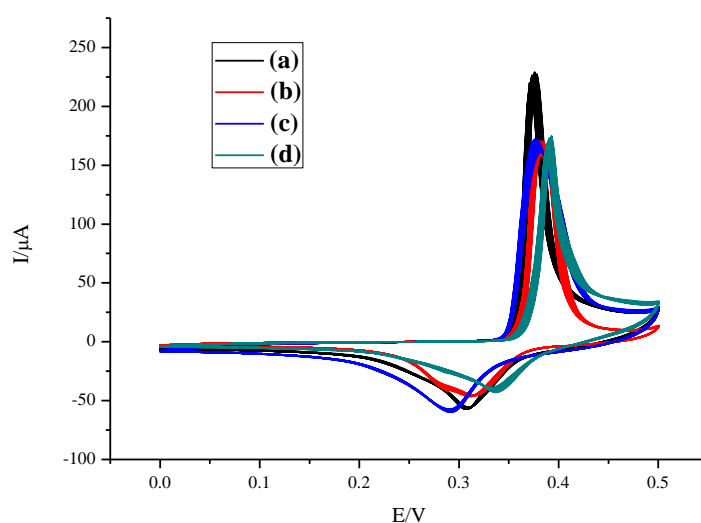


Figura 15. Voltametrias cíclicas do α -Ni(OH)₂ com diferentes quantidades de grafite: (a) $1,0 \times 10^{-4}$ g; (b) $2,5 \times 10^{-4}$ g; (c) $5,0 \times 10^{-4}$ g e (d) $7,5 \times 10^{-4}$ g. Velocidade de varredura de 25 mV s^{-1} . KOH $1,0 \text{ mol L}^{-1}$.

A Figura 16 apresenta os voltamogramas cíclicos dos compósitos de CB e grafite com melhores performances junto aos contendo NTC e do α -Ni(OH)₂ puro.

Pelos resultados obtidos é possível observar que todos os materiais contendo grafite, *carbon black* ou nanotubos de carbono afetaram as reações catódicas e anódicas do α -Ni(OH)₂, diminuindo a quantidade de carga que passa na célula eletroquímica. Contudo, a $\Delta E_{a,c}$ diminuiu nos três compósitos, e isso indica o aumento da reversibilidade da reação (α -Ni(OH)₂ \rightleftharpoons γ -NiOOH + H⁺ + e⁻). Entretanto, o compósito de Ni(OH)₂ tem cinéticas de reações catódicas e anódicas mais semelhantes, o que torna a reversibilidade eletroquímica maior.

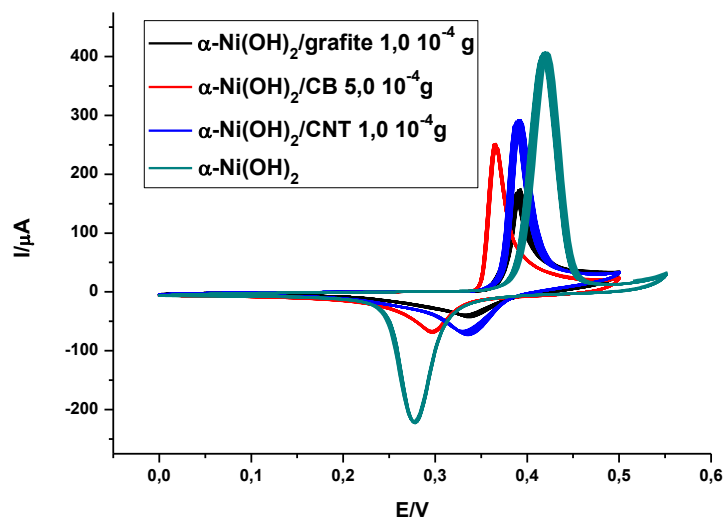


Figura 16. Comparação entre o comportamentos dos compósitos de contendo materiais carbonáceos de melhor performance e do α -Ni(OH)₂ puro. Velocidade de varredura de 25 mV s⁻¹. KOH 1,0 mol L⁻¹.

De modo a averiguar qual dos compósitos possui melhor desempenho, as capacitâncias destes foram analisadas. Em uma curva de capacitância quanto mais próximo de uma forma retangular melhor as propriedades capacitivas do material, considerando um capacitor de dupla camada elétrica. Na Figura 17, o α -Ni(OH)₂ nanoestruturado apresentou na voltametria cíclica realizada o formato da sua curva de capacitância se aproxima da retangular até 0,2 V, então ocorre a reação anódica significando que possui reações faradáicas no eletrodo. Além disso, a curva mantém o padrão conforme a velocidade de varredura é elevada. Isto significa que o material tem capacidade para grandes transportes de carga, entretanto como capacitância do α -Ni(OH)₂ é governada por reações faradáicas, o hidróxido de níquel sozinho não tem propriedades capacitivas satisfatórias.^{1, 2, 17}

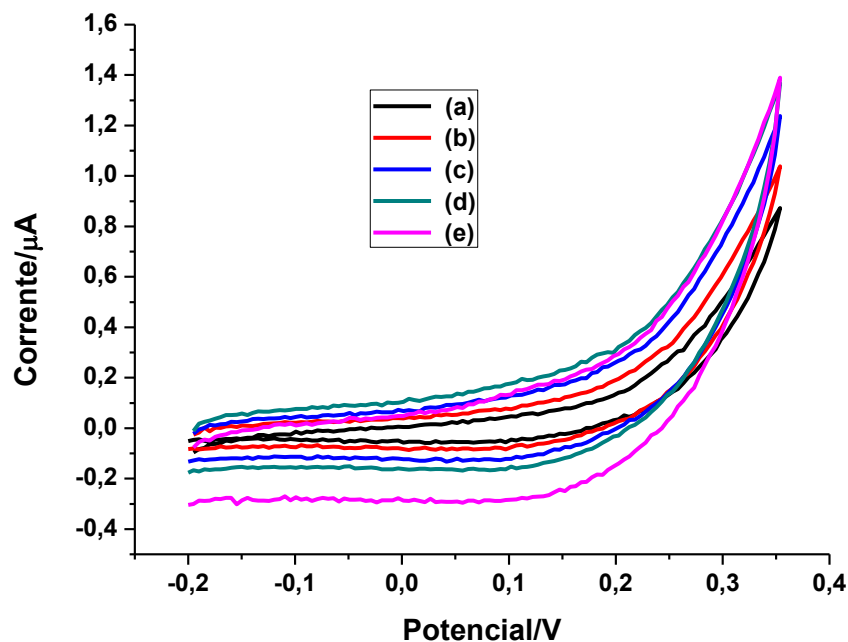


Figura 17. Voltametrias cíclicas para estudo da capacitância do α -Ni(OH)₂ nano estruturado nas velocidades de varreduras (a) 100 mV s⁻¹; (b) 75 mV s⁻¹; (c) 50 mV s⁻¹; (d) 25 mV s⁻¹ e (e) 10 mV s⁻¹. KOH 1,0 mol L⁻¹.

A Figura 18 exibe a voltametria cíclica para estudo da capacitância do compósito contendo $5,0 \times 10^{-4}$ g de CB. Nota-se que as curvas de capacitância aumentaram em comparação com o Ni(OH)₂. Assim como o hidróxido de níquel o compósito de *carbon black* mantém o padrão conforme a velocidade varredura se eleva, significando capacidade para grandes transportes de carga. O aumento das curvas de capacitância mostra que este compósito com *carbon black*, possui maior capacitância em comparação ao Ni(OH)₂, devido às propriedades do material carbonáceo. E também mantém as propriedades do Ni(OH)₂, já que, no potencial de 0,2 V ocorre a reação de oxidação do Ni(OH)₂.

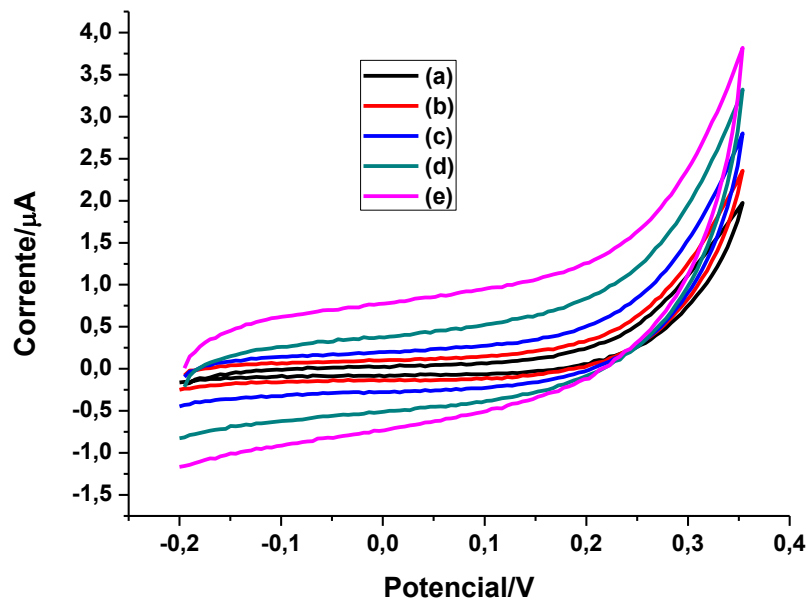


Figura 18. Voltametrias cíclicas para estudo da capacitância do $\alpha\text{-Ni(OH)}_2/\text{CB}$ $5,0 \times 10^{-4}$ g nas velocidades de varreduras (a) 10 mV s^{-1} ; (b) 25 mV s^{-1} ; (c) 50 mV s^{-1} ; (d) 75 mV s^{-1} e (e) 100 mV s^{-1} . $\text{KOH } 1,0 \text{ mol L}^{-1}$.

Conforme é possível constatar nas Figura 19 e 20, os compósitos contendo grafite e nanotubos de carbono também apresentaram nas voltametrias comportamento semelhantes aos compósitos de hidróxido de níquel puro e aquele com CB. O padrão da voltametria se mantém, conforme a velocidade varredura se eleva. Que nos casos de CB e NTC isto fica bem evidente, enquanto que para os outros dois compósitos, $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ e $\alpha\text{-Ni(OH)}_2/\text{grafite}$, isto acontece até a velocidade de varredura de 75 mV s^{-1} . Nos voltamogramas observa-se, que, as curvas de voltametria dos compósitos $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ e $\alpha\text{-Ni(OH)}_2/\text{grafite}$ nas velocidades de varredura de 75 e 100 mV s^{-1} tem comportamento semelhante. A diferença é que as curvas na velocidade de varredura de 100 mV s^{-1} , estão deslocadas para correntes mais negativas.⁴²

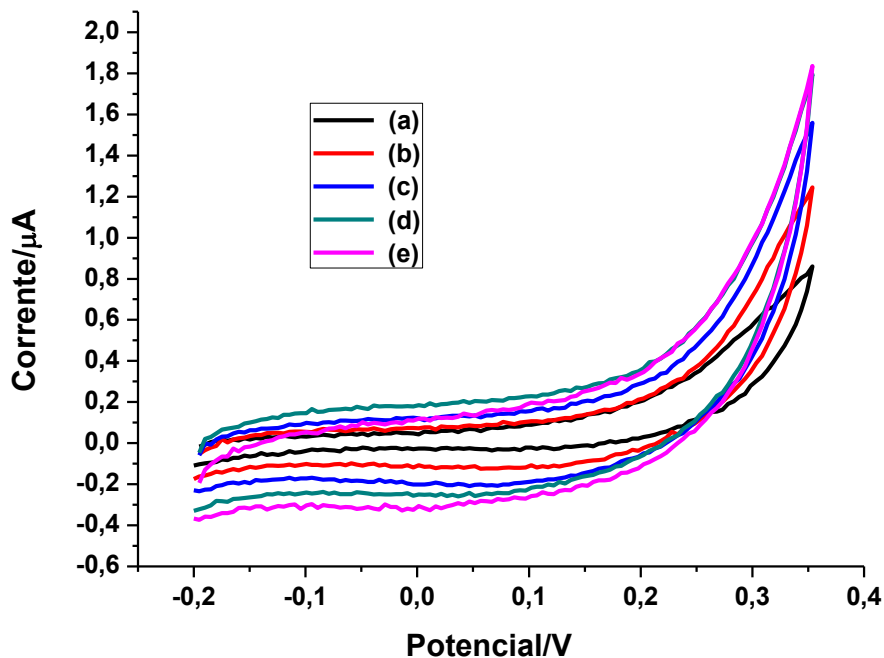


Figura 19. Voltametrias cíclicas para estudo da capacitância do $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ /grafite $1,0 \times 10^{-4}$ g, nas velocidades de varreduras (a) 10 mV s^{-1} ; (b) 25 mV s^{-1} ; (c) 50 mV s^{-1} ; (d) 75 mV s^{-1} e (e) 100 mV s^{-1} . KOH $1,0 \text{ mol L}^{-1}$.

Também foram realizadas as voltametrias cíclicas dos materiais carbonáceos puros e com tratamento sonoquímico. Este procedimento foi feito com intuito de averiguar as propriedades capacitivas destes materiais, e se, de alguma forma o tratamento sonoquímico modificou estas propriedades. A Figura 21 exibe as voltametrias cíclicas destas análises.

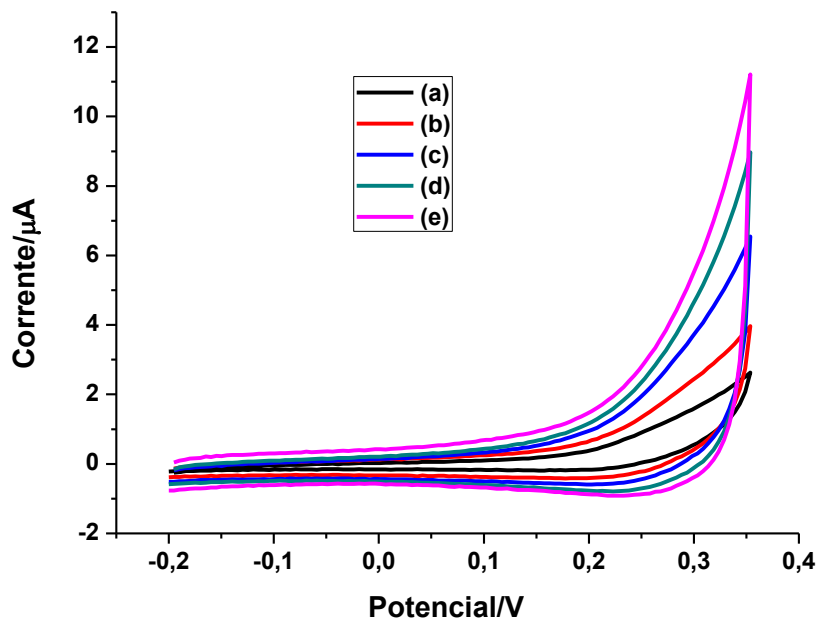


Figura 20. Voltametrias cíclicas para estudo da capacitância do $\alpha\text{-Ni(OH)}_2/\text{NTC}$ $1,0 \times 10^{-4}$ g, com velocidade de varreduras de (a) 10 mV s^{-1} ; (b) 25 mV s^{-1} ; (c) 50 mV s^{-1} ; (d) 75 mV s^{-1} e (e) 100 mV s^{-1} . KOH $1,0 \text{ mol L}^{-1}$.

Pelos voltamogramas é possível observar que o tratamento sonoquímico altera as capacitâncias dos materiais. Todos materiais carbonáceos, *carbon black*, nanotubo de carbono e grafite tiveram suas capacitâncias diminuídas após o tratamento sonoquímico. Sendo esta diminuição muito mais acentuada para o CB, que estava numa faixa de corrente de -6 à $6 \mu\text{A}$ e vai à uma faixa de corrente próxima de zero. Diferentemente dos outros o *carbon black* apresentou apenas reações não faradáicas, enquanto grafite e NTC apresentam reações, faradáicas. Provavelmente, de impurezas ou óxidos presentes na superfície destes materiais. Além disso, o CB puro apresenta capacitância mais elevada do que o grafite, e o NTC com tratamento sonoquímico e sem tratamento.

Comparando as voltametrias dos materiais carbonáceos puros e com tratamento sonoquímico e dos compósitos, fica claro que para o compósito de grafite apresentou um leve aumento na capacitância em comparação à voltametria do grafite puro. Para o

NTC também houve aumento da capacitância, este aumento ficou na região em que ocorre a reação $\alpha\text{-Ni(OH)}_2 \rightleftharpoons \gamma\text{-NiOOH} + \text{H}^+ + \text{e}^-$. Isto, muito possivelmente devido as propriedades do NTC que facilitaram a transferência de carga para o hidróxido de níquel, deste modo, a passagem de elétrons aumentou a capacitância. O compósito de CB apresentou melhora de rendimento em comparação ao CB com tratamento sonoquímico, mas em relação ao CB puro houve uma perda de capacitância. Não está muito claro, mas uma possível explicação é que com a combinação do CB ao hidróxido de níquel, o compósito tende de apresentar tanto comportamento faradáicos como não-faradáicos. Então, se perde um pouco de capacitância e ganha em outros aspectos como velocidade de transferência de carga e menor resistência do material.

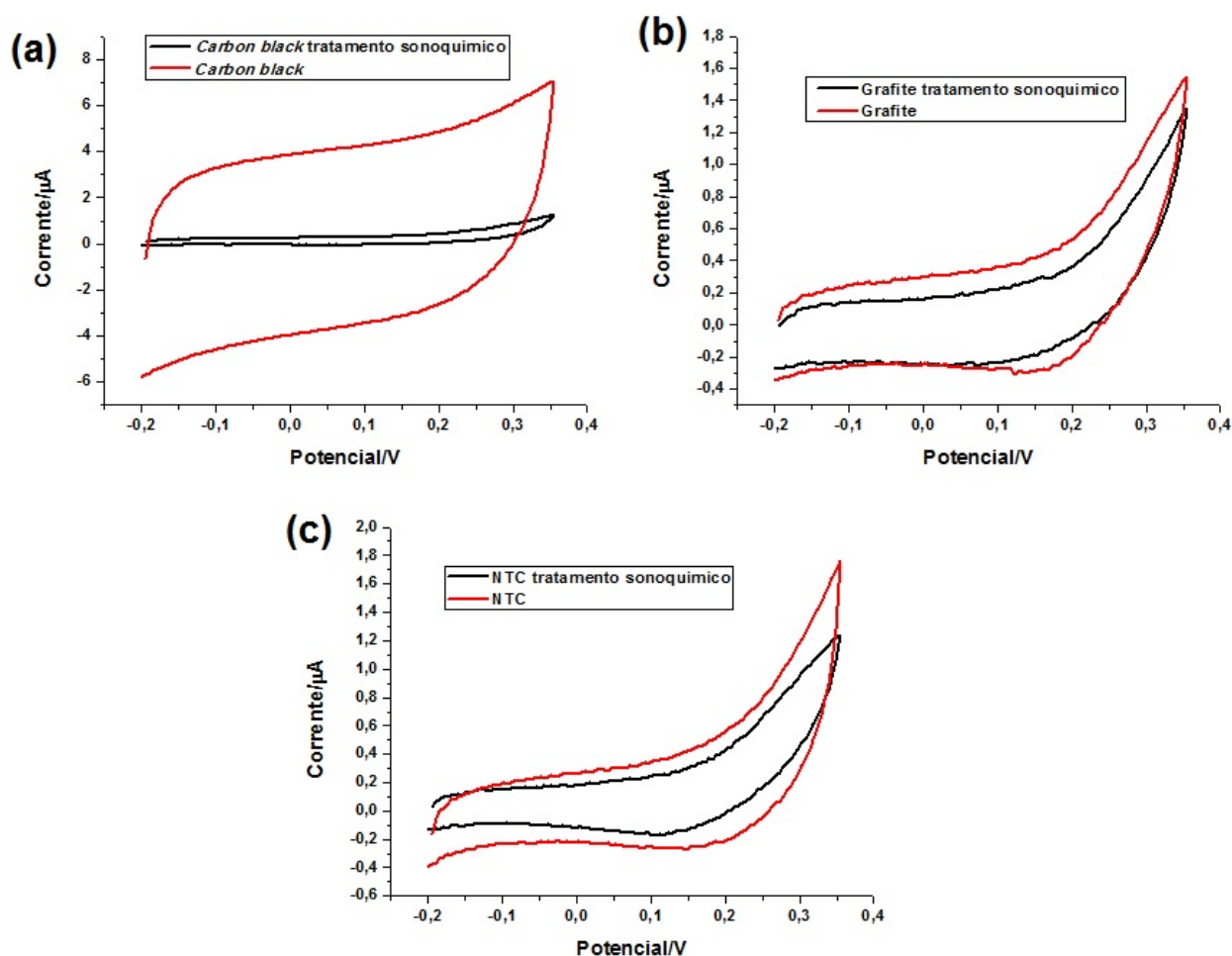


Figura 21. Voltametrias cíclicas com velocidade de varredura de 100 mV s^{-1} para estudo de capacitância de (a) carbon black; (b) grafite e (c) nanotubo de carbono. $\text{KOH } 1,0 \text{ mol L}^{-1}$.

Para avaliar de forma mais completa as propriedades capacitivas destes materiais é necessário calcular a capacitância específica de cada material. Isto é feito por meio da equação (3):⁴³

$$C = \frac{\int_{V_0}^V I(V) dV}{mv (V-V_0)} \quad (3)$$

Em que I é a corrente, m massa ativa do eletrodo, v a velocidade de varredura, V potencial e logo $V-V_0$ a janela de potencial.^{43, 44}

Deste modo, as capacitâncias específicas calculadas para os quatro materiais podem ser notadas na Tabela 1, sendo que estas foram calculadas apenas utilizando a maior velocidade de varredura (100 mV s⁻¹). A contribuição de reações não-faradaicas dos materiais carbonáceos é notada pela diferença das curvas de capacitâncias do compósito α -Ni(OH)₂ e aqueles contendo grafite e NTC. Além da diferença do formato das curvas, fica claro com a capacitância específica que realmente tanto grafite quanto o NTC, podem aumentar a capacitância de óxido ou hidróxidos de metais.

Tabela 1. Capacitâncias específicas dos compósitos α -Ni(OH)₂/CB 5,0 x 10⁻⁴ g; α -Ni(OH)₂/NTC 1,0 x 10⁻⁴ g; α -Ni(OH)₂/grafite 1,0 x 10⁻⁴ g e α -Ni(OH)₂ em velocidade de varredura de 100mV s⁻¹.

Compósito	Ni(OH) ₂ /CB	Ni(OH) ₂ /NTC	Ni(OH) ₂ /grafite	Ni(OH) ₂
Capacitância específica / F g ⁻¹	662,77	1034,21	198,46	173,83

Pelo cálculo das capacitâncias específicas fica evidente que, os materiais carbonáceos aumentaram consideravelmente a capacitância específica em comparação ao hidróxido de níquel. Com exceção do α -Ni(OH)₂/grafite, que teve aumento de capacitância pouco relevante, os outros apresentaram comportamentos satisfatórios. O compósito com *carbon black* teve um aumento de 3,81 vezes a capacitância do α -

Ni(OH)_2 , enquanto que o compósito contendo nanotubo de carbono teve aumento de 5,94 vezes. Na Figura 22 pode-se observar as voltametrias cíclicas dos materiais em velocidade de varredura de 100 mV s^{-1} . Nesta figura fica claro que o $\alpha\text{-Ni(OH)}_2/\text{NTC}$ apresenta maior área em comparação aos outros compósitos, logo sua capacitância também é mais elevada. Tendo, o $\alpha\text{-Ni(OH)}_2/\text{CB}$ com a segunda melhor performance, e os outros dois compósitos com comportamento e áreas aparentes muito semelhantes. Sendo assim, as contribuições do grafite ao hidróxido e níquel são pouco relevantes. Xing et al. 2012 apresentam um eletrodo de $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ capacitância específica de 1718 F g^{-1} a velocidade de varredura de 5 mV s^{-1} , enquanto Chen; Gu et al. 2010 produziram eletrodos a base de MnO_2 de 1250 F g^{-1} em velocidade de varredura de 2 mV s^{-1} . E Yang, Wu et al. 2012, utilizando óxido de grafeno em conjunto ao $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ compósito com capacitância específica de $1760,72 \text{ F g}^{-1}$ em velocidade varredura de 5 mV s^{-1} .

Para o cálculo de capacitâncias específicas dos materiais sintetizados neste trabalho considerou-se o rendimento de 100% da sintetiza. Porém, numa reação real é isto muito improvável que isso aconteça, para não dizer impossível. Este raciocínio leva crer que, mesmo com um rendimento abaixo do integral, os materiais sintetizados neste trabalho obtiveram bom desempenho.

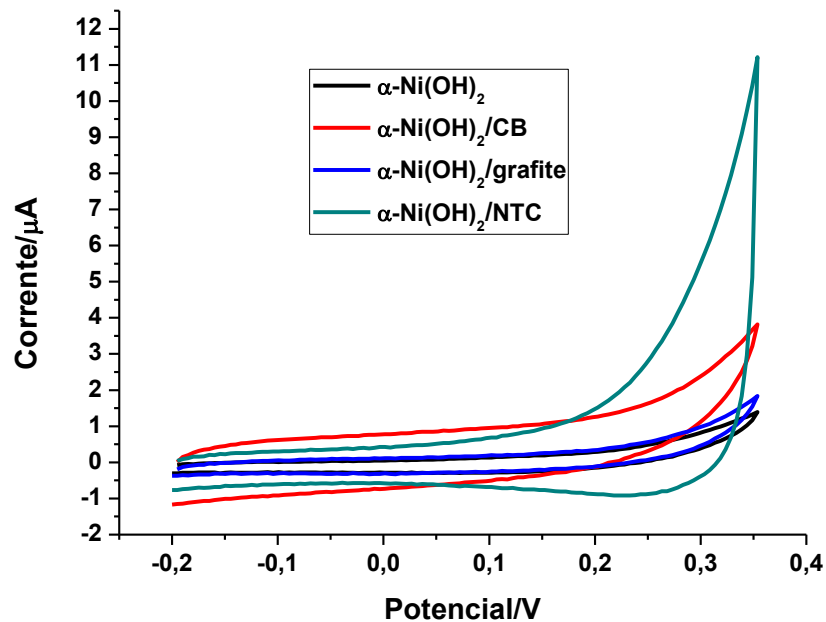


Figura 22. Comparação entre os perfis dos compósitos contendo materiais carbonáceos de melhor performance e do α -Ni(OH)₂ puro, em velocidade de varredura de 100 mV s⁻¹. KOH 1,0 mol L⁻¹.

Com o intuito de verificar a resistência elétrica dos compósitos sintetizados, foi realizada a impedância eletroquímica. Em que os valores de resistência e capacitância dos materiais são analisados na interface do eletrodo de trabalho.¹⁴ Com os valores obtidos por meio do software é possível construir circuito elétrico que mostre aproximadamente como é o sistema, e assim, melhor entender os fenômenos que estão ocorrendo na interface do eletrodo.

A figura 23 apresenta o circuito construído a partir dos dados obtidos por meio do programa NOVA. O Z_w impedância de Warburg é elemento de circuitos elétricos que representa a resistência de difusão, ou seja, resistência relacionada a transferência de massa.¹⁴

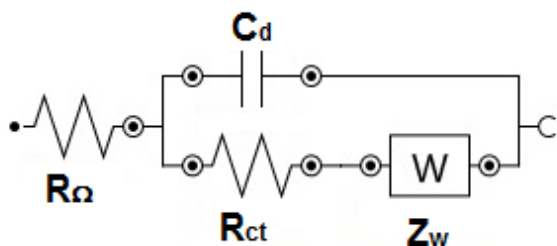


Figura 23. Modelo de circuito elétrico representativo da impedância eletroquímica. Em que C_d é a capacitância da dupla camada elétrica; R_Ω representa a resistência da solução; R_{ct} é a resistência de transferência de carga e Z_w impedância de Warburg.¹⁴

Este circuito elétrico foi aquele que melhor se encaixou nos parâmetros da célula eletroquímica para todos os materiais utilizados. Outros circuitos testados foram pouco precisos nos valores, e por isso foram descartados.

A Figura 24 apresenta os diagramas de impedância eletroquímica dos materiais carbonáceos puros e com tratamento sonoquímico.

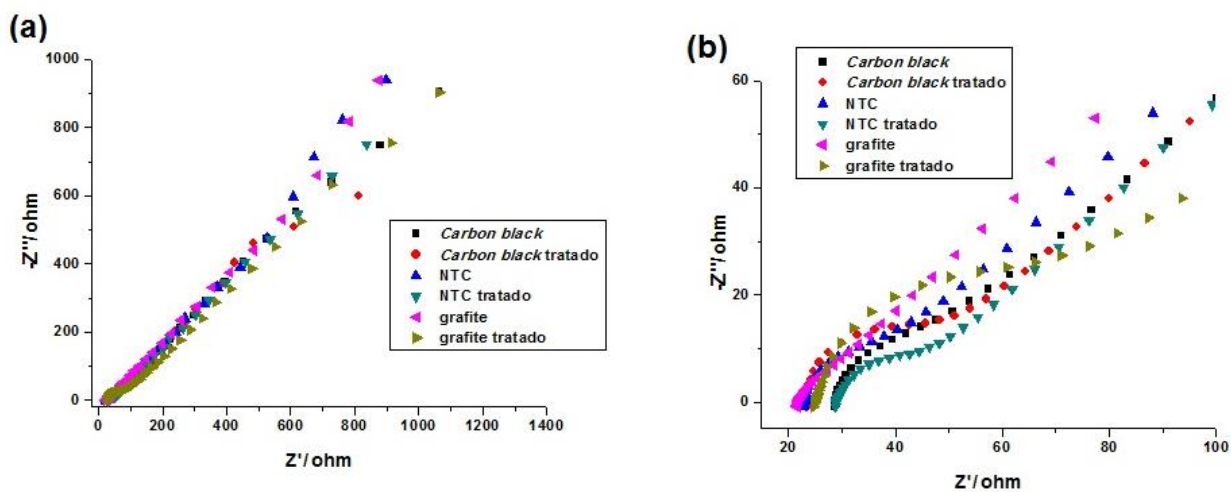


Figura 24. Diagramas de Nyquist de (a) e Diagramas Nyquist ampliado (b) em Ferrocianeto $6,6 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$.

Os diagramas de Nyquist são compostos por semicírculos nas áreas alta frequência e inclinação em baixas frequências, como se percebe na Figura 24b. Os seis

materiais de carbono apresentaram correspondência linear entre $-Z''$ e Z' . Isto significa, que parte dos processos que ocorrem nos eletrodo são controlados por difusão. Dentre os materiais estudados, apenas o grafite não apresentou em seu diagrama semicírculo, enquanto os outros materiais apresentaram. Isto significa que a resistência de transferência de carga é pequena em comparação a resistência ôhmica. Os demais apresentam a formação de um semicírculo que caracteriza o controle cinético nas reações que ocorrem nos eletrodos. Além de que a nestes casos a resistência de transferência de carga e o coeficiente de Warburg tem menos importância. E, como observa-se nos diagramas, os semicírculos referentes ao controle cinético são quase imperceptíveis. Deste modo, mesmo que haja controle cinético nas reações, o transporte de massa tem uma papel mais importante nas superfícies destes eletrodos.

14, 42

Na Figura 25, pode-se observar as impedâncias eletroquímicas dos compósitos de $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ e $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ /materiais carbonáceos. Os diagramas de impedância dos materiais carbonáceos, sugerem que há combinação de controle cinético e transporte de massa na superfície no eletrodo em todos os compósitos. Mas, o transporte de massa é muito mais significativo. Ou seja, o eletrólito utilizado pode ser determinante para que a reação na superfície do eletrodo ocorra adequadamente. Os diâmetros dos semicírculos representam a resistência de transferência de carga interfacial, como observa-se na Figura 25, a resistência de transferência de carga é baixa. Com exceção do $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$, os outros três compósitos apresentam ter diâmetro de semicírculos menores, ou seja, tem menor resistência de transferência de carga interfacial. Assim sendo, fica claro que os compostos de carbono sintetizados junto ao hidróxido de níquel obtiveram resultados positivos, uma vez que diminuíram a resistência de transferência de carga do hidróxido níquel.⁴⁰

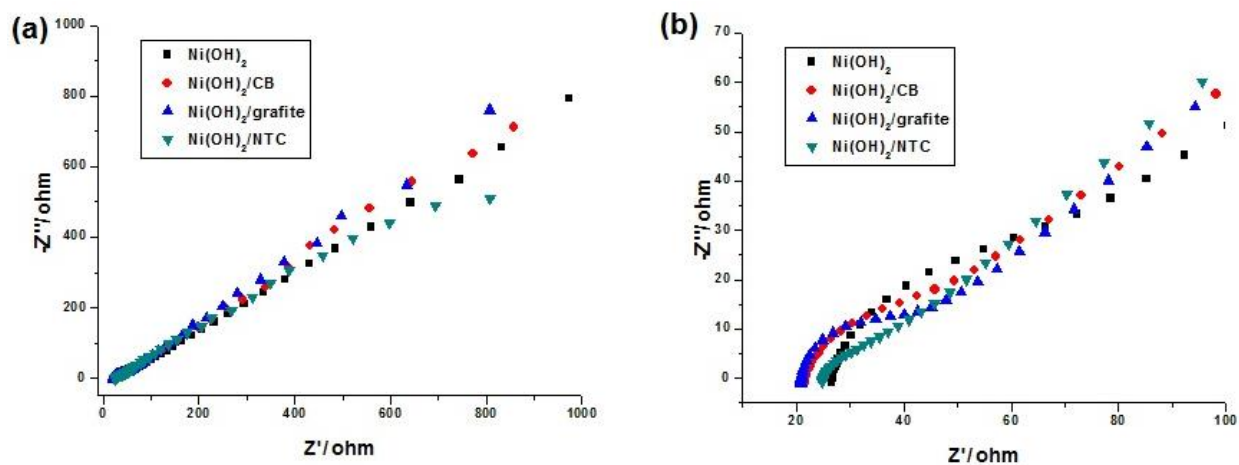


Figura 25. Diagramas de Nyquist de $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ e dos compósitos de carbono (a) Diagramas Nyquist em escala ampliada (b) em .Ferrocianeto $6,6 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$.

5. CONCLUSÃO

Utilizando método simples, Ni(OH)_2 foi sintetizado puro e em conjunto com materiais carbonáceos, estes sendo *carbon black*, nanotubos de carbono e grafite. As caracterizações físicas mostraram que o Ni(OH)_2 sintetizado apresentava fase α , amorfa ideal para processos eletroquímicos devido a sua estrutura e separação de lamelas. Além disso, no MEV os materiais exibiram morfologias semelhantes.

Dentre as variações de massa utilizadas para os compósitos contendo CB e grafite sobressaíram aqueles contendo $5,0 \times 10^{-4}$ e $1,0 \times 10^{-4}$ g de material carbonáceo, respectivamente. Na voltametria cíclica apesar do α - Ni(OH)_2 puro apresentar maiores picos anódicos e catódicos, os compósitos com materiais carbonáceos mostraram ser mais reversíveis devido a menor diferença entre os picos redox.

O α - Ni(OH)_2 puro exibiu uma capacitância igual a $173,83 \text{ F g}^{-1}$ e teve o perfil de sua voltametria cíclica próximo ao retangular, mas com certa inclinação, ou seja, com leve resistência do material. O α - $\text{Ni(OH)}_2/\text{CB}$ apresentou maior capacitância específica $662,77 \text{ F g}^{-1}$, entretanto mostrou ter alta resistência ao fluxo de elétrons em relação aos outros materiais. O α - $\text{Ni(OH)}_2/\text{grafite}$ e α - $\text{Ni(OH)}_2/\text{NTC}$ apresentaram $198,46$ e $1034,21 \text{ F g}^{-1}$ respectivamente.

No estudo de impedância eletroquímica observou-se o tratamento sonoquímico afeta o comportamento dos materiais carbonáceos puros. Além disso, a mudança do eletrólito afeta drasticamente o sistema. Pois, o α - Ni(OH)_2 teve desempenho ruim em comparação ao estudo das capacitâncias, enquanto que os compósitos com materiais carbonáceos no sentido contrário mostraram melhores propriedades capacitivas neste estudo. Isto leva a crer que os compósitos α - $\text{Ni(OH)}_2/\text{matérias carbonáceas}$ teriam aplicabilidade em eletrodos de supercapacitores.

6. REFERÊNCIAS

1. Liu, C.; Li, F.; Ma, L. P.; Cheng, H. M.; *Adv. Energy Mater.***2010**, 22, E28.
2. Vangari, M.; Pryor, T.; Jiang, L.; *J. Energy Eng.***2013**, 139, 72.
3. BP Statistical Review of World Energy June 2014
4. Winter, M.; Brodd, R. J.; *Chem. Rev.***2004**, 104, 4245.
5. Simon, P.; Gogotsi, Y.; *Nat. Mater.* **2008**,7, 845.
6. Xing, S.; Wang, Q.; Ma, Z.; Wu, Y.; Gao, Y.; *Mater. Lett.***2012**, 78, 99.
7. Ticianelli, E. A.; Gonzalez, E. R. *Eletroquímica: Princípios e aplicações*, 2ª ed., Editora da Universidade Estadual de São Paulo, São Paulo, 2005.
8. Tang, Z.; Tang, C.; Gong, H.; *Adv. Funct. Mater.***2012**, 22, 1272.
9. Da Silva, P. R. C.; *Eletrocromismo e transporte iônico em eletrodos de filmes finos de óxido de W, Mo e V e de seus óxidos binários*, Universidade Estadual de Londrina, Brasil, 2011.
10. Shukla A.K., Banerjee A., Ravikumar M.K., Jalajakshi A.; *Electrochim. Acta* **2012**, 84, 165.
11. Sharma P., Bhatti T.S.; *Energy Convers. Manage.* **2010**, 51, 2901.
12. Jayalakshmi, M.; Balasubramanian, K.; *Int. J. Electrochem. Sci.* **2008**, 3, 1196.

13. Franco, J. R.; *Caracterização eletroquímica de material ativo de eletrodo de supercapacitores baseado em nanocompósito de nanotubos de carbono e óxido de níquel*. Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, Brasil, 2014.
14. Bard, A. J.; Faulkner, L. R.; *Electrochemical methods: Fundamentals and applications*, 2^a ed., John Wiley and Sons, Inc: United States of America, 2001.
15. Wu, Z. S.; Zhou, G.; Yin, L. C.; Ren, W.; Li, F.; Cheng, H. M.; *Nano Energy* **2012**, 1, 107.
16. Zhang, Y.; Feng, H.; Wu, X.; Wang, L.; Zhang, A.; Xia, T.; Dong, H.; Li X.; Zhang, L.; *Int. J. Hydrogen Energy* **2009**., 34, 4889.
17. Zhai Y.; Dou Y.; Zhao D.; Fulvio P. F.; Mayes R. T.; Dai S.; *Adv. Mater.* **2011**, 23, 4828.
18. Cravotto, G.; Cintas, P.; *Chem. Eur. J.* **2010**, 16, 5246.
19. Dreyer, D. R.; Ruoff, R. S.; Bielawski, C. W.; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 9336.
20. Krishnamoorthy, K.; Kim G. S.; Kim, S. J.; *Ultrason. Sonochem.* **2013**, 20,644.
21. Chung, D. D. L.; *J. Mater. Sci.*, **2002**, 37, 1475.
22. Tang, S.; Sun, G.; QI, J.; Sun, S.; Guo, J.; Xin, Q.; Haarberg, G. M.; *Chin. J. Catal.*, **2010**, 31, 12.
23. Marinkovic, S. N.; *J. Serb. Chem. Soc.*, **2008**, 73, 891.
24. Sundramoorthy, A. K.; Gunasekaran, S.; *Trends Anal. Chem.* **2014**, 60, 36.

25. Vidotti, M.; *Quim. Nova* **2010**, 33, 2176.
26. Oliva, P.; Leonardi, J.; Laurent, J. F.; *J. Power Sources* **1982**, 8, 229.
27. Van der Vem, A.; Morgan, D.; Meng, Y. S.; Ceder, G.; *J. Electrochem. Soc.* **2006**, 153, A210.
28. Wehrens-Dijksma, M.; Notten, P.H.L. *Electrochim. Acta* **2006**, 51, 3609.
29. Cai, F.S.; Zhang, G.Y.; Chen, J.; Gou, X.L.; Liu, H.K.; Dou, S.X. *Angew. Chem. Int. Ed* **2004** 43, 4212.
30. Wang, C. Y.; Zhong, S.; Bradhurst, D. H.; Liu, H. K.; Dou, S. X.; *J. Alloys Compd.* **2002**, 330-332, 802.
31. Sierczynska, A.; Lota, K.; Lota, G.; *J. Power Sources* **2010**, 195, 7511.
32. Vidotti, M.; Silva, M. R.; Salvador, R. P.; Córdoba de Torresi, S. I.; Dall'Antonia, L. H.; *Electrochim. Acta*, **2008**, 53, 4030.
33. Hall, D. S.; Lockwood, D. J.; Bock, C.; MacDougall, B. R.; *Proc. R. Soc. A*, **2015**, 471, 20140792.
34. Vidotti Miyata, M. E.; *Síntese e caracterização de eletrodos modificados por nanopartículas, visando materiais eletrocromicos de alto desempenho*, Instituto de Química da Universidade de São Paulo, Brasil, 2007.
35. Liu, C.; Li, Y.; *J. Alloys Compd.*, **2009**, 478, 415.
36. Salavati-Niasari, M.; Seyghalkar, H.; Amiri, O.; Davar, F.; *J. Clust. Sci.*, **2013**, 24, 365.

37. Pavia, D. L.; Lampman, G. M.; Kriz, G. S.; *Introduction to spectroscopy: A guide for students of organic chemistry*, 3rd ed., Thomson Learning: United States, 2001.
38. Li, J.; Shangguan, E.; Guo, D.; Tian, M.; Wang, Y.; Li, Q.; Chang, Z.; Yuan, X.; Wang H.; *J. Power Sources*, **2014**, 270, 121.
39. Hall, D. S.; Lockwood, D. J.; Poirier, S.; Bock, C.; MacDougall, B. R.; *J. Phys. Chem. A*, **2012**, 116, 6771.
40. Xie, L.; Hu, Z.; Lv, C.; Sun, G.; Wang, J.; Li, Y.; He, H.; Wang, J.; Li, K.; *Electrochim. Acta*, **2012**, 78, 205.
41. Yang, S.; Wu, X.; Chen, C.; Dong, H.; Hu, W.; Wang, X.; *Chem. Commun.*,**2012**, 48, 2773.
42. Kobayashi, N.; Ogata, H.; Park, K. C.; Takeuchi, K.; Endo, M.; *Electrochim. Acta*, **2013**, 90, 408.
43. Tang, Y.; Liu, Y.; Guo, W.; Chen, T.; Wang, H.; Yu, S.; Gao, F.; *J. Phys. Chem. C*, **2014**, 118, 24866.
44. Chen, W.; Fan, Z.; Gu, L.; Bao, X.; Wang, C.; *Chem. Commun.*, **2010**, 46, 3905.
45. Golmon, S.; Maute, K.; Dunn, M. L.; *J. Power Sources***2014**, 253, 239.
46. Yamada, Y.; Furukawa, K.; Sodeyama, K.; Kikuchi, K.; Yaegashi, M.; Tateyama, Y.; Yamada, A.; *J. Am. Chem. Soc.***2014**, 136, 5039.
47. Slater, M. D.; Kim, D.; Lee, E.; Johnson, C. S.; *Adv. Funct. Mater.* **2013**, 23, 947.

48. Guo, W.; Li, H.; Li, M.; Dai, W.; Shao, Z.; Wu, X.; Yang, B.; *Carbon*, **2014**, 79, 636.

49. Chen, Z.; Nai, J.; Ma, H.; Li, Z.; *Electrochim. Acta*, **2014**, 116, 258.

50. Zhang, L. L.; Xiong, Z.; Zhao, X. S.; *J. Power Sources*, **2013**, 222, 326.