

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS FACULDADE DE ENGENHARIA ELÉTRICA E DE COMPUTAÇÃO

Willian Gonçalves Nunes

Desenvolvimento de capacitores eletroquímicos para armazenamento de Energia

Campinas 2019

Willian Gonçalves Nunes

Desenvolvimento de capacitores eletroquímicos para armazenamento de Energia

Dissertação apresentada à Faculdade de Engenharia Elétrica e de Computação da Universidade Estadual de Campinas como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Elétrica, na Área de Energia Elétrica.

Orientador: Prof. Dr. Hudson Giovani Zanin

Este exemplar corresponde à versão final da dissertação defendida pelo aluno Willian Gonçalves Nunes, e orientado pelo Prof. Dr. Hudson Giovani Zanin.

Campinas 2019

Agência(s) de fomento e nº(s) de processo(s): FAEPEX, 2426/17

Ficha catalográfica Universidade Estadual de Campinas Biblioteca da Área de Engenharia e Arquitetura Luciana Pietrosanto Milla - CRB 8/8129

Nunes, Willian Gonçalves, 1994

N922d Desenvolvimento de capacitores eletroquímicos para armazenamento de Energia. / Willian Gonçalves Nunes. – Campinas, SP: [s.n.], 2019.

Orientador: Hudson Giovani Zanin.

Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Elétrica e de Computação.

1. Supercapacitores. 2. Nanotubos de carbono. 3. Compostos de níquel. 4. Capacitores. 5. Óxidos metálicos. I. Zanin, Hudson Giovani, 1983-. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Elétrica e de Computação. III. Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em outro idioma: Development of electrochemical capacitors for energy storage Palavras-chave em inglês: Supercapacitors Carbon nanotubes Nickel compounds Capacitors Metal oxide Área de concentração: Energia Elétrica Titulação: Mestre em Engenharia Elétrica

Banca examinadora: Hudson Giovani Zanin [Orientador] Gustavo Doubek Alfredo Carlos Peterlevitz Data de defesa: 03-04-2019 Programa de Pós-Graduação: Engenharia Elétrica

Identificação e informações acadêmicas do(a) aluno(a) - ORCID do autor: http://lattes.cnpq.br/874271574788201 - Currículo Lattes do autor: http://lattes.cnpq.br/8742715747882011

Comissão Julgadora - Dissertação de Mestrado

Candidato: Willian Gonçalves Nunes RA: 192695

Data da defesa: 03 de abril de 2019

Título da Tese: "Desenvolvimento de capacitores eletroquímicos para armazenamento de Energia"

Prof. Dr. Hudson Giovani Zanin (Presidente, FEEC/UNICAMP)Prof. Dr. Gustavo Doubek (FEQ/UNICAMP)Prof. Dr. Alfredo Carlos Peterlevitz (FEEC/UNICAMP)

A ata de defesa, com as respectivas assinaturas dos membros da Comissão Julgadora, encontra-se no processo de vida acadêmica do aluno.

Dedicação

Dedico este estudo a todos os meus familiares, principalmente aos meus pais, irmão e noiva, por seus amores incondicionais, apoios e incentivos para que eu fizesse o trabalho da melhor forma possível.

Agradecimentos

Gostaria de agradecer a todos os envolvidos durante meu estudo de mestrado que puderam me ajudar de alguma forma.

Primeiramente, agradeço o Prof. Dr. Hudson Giovani Zanin por sua excelente orientação, apoio e confiança ao me guiar por estes estudos. Da mesma forma, agradeço o Prof. Dr. Leonardo Moraes da Silva, da Universidade Federal do Vale Jequitinhonha e Mucuri (UFVJM) por sua paciência e orientação ao longo do meu mestrado, que fez com que eu ganhasse um vasto conhecimento voltado as análises eletroquímicas.

Sou muito grato aos companheiros de laboratório que fizeram com que o mestrado fosse possível, visto o quanto o grupo Carbon Sci-Tech Labs é unido. Agradeço ao Prof. Dr. Alfredo Carlos Peterlevitz e Dr. Helder Ceragioli por sempre me auxiliar no laboratório com as pesquisas e caracterizações dos materiais, tais como SEM, TEM, XRD e XPS; Lenon e Rafael por ajudarem nos estudos de Raman, CVD e eletroquímica; Dr. Aline Pascon por sua experiência em auxiliar com as caracterizações XPS e SEM; Paloma e Bruno Freitas devido ajudarem com as caracterizações XRD e sintetizaçõe de materiais com o forno CVD; Dr. Bruno Morandi, Dra. Elenice e Dra. Vera por ajudarem nos estudos laboratoriais envolvendo química e eletroquímica; Davi Soares pelo auxílio com a utilização e procedimentos com o HFCVD; Otávio pelos trabalhos realizados com tinta; Thais, Carla Real e Thayane pelos auxílios e amizade durante todo o mestrado; César e Murilo por ajudar com a sintetização de materiais a base de carbono utilizando o forno CVD e decoração dos materiais com óxidos metálicos; Renato, Vinícius, Luiz Eduardo, Carol, João, Fábio pela amizade; Márcio Gazola por sua revisão e correção do português.

Agradeço às agências de fomento como a FAEPEX (2426/17) que me forneceu recurso financeiro para que eu desenvolvesse a pesquisa com total tempo de dedicação e aos recursos financeiros para o laboratório fornecido pela FAPESP (2014/02163-7 e 2017/11958-1).

Um agradecimento especial aos meus pais que me encorajaram frente à todas as dificuldades, ao meu irmão e minha noiva que sempre estiveram ao meu lado e tiveram paciência comigo.

"É muito melhor lançar-se em busca de conquistas grandiosas, mesmo expondo-se ao fracasso, do que alinhar-se com os pobres de espírito, que nem gozam muito nem sofrem muito, porque vivem numa penumbra cinzenta, onde não conhecem nem vitória, nem derrota."

- (Theodore Roosevelt)

Resumo

As fontes renováveis de Energia estão se tornando cada vez mais representativas na matriz energética brasileira. Como as fontes de energia solar e eólica são intermitentes e a suas produções nem sempre são compatíveis com a demanda da sociedade, o manejo de Energia torna-se uma tarefa fundamental. O armazenamento de Energia tem se tornado uma missão de extrema relevância para sociedade moderna, principalmente por conta da nossa necessidade de redução de poluentes, da demanda relativa à mobilidade urbana e aos eletrônicos móveis como celulares, computadores, etc. Os dispositivos de maior destaque para estas aplicações são baterias e capacitores eletroquímicos. Estes últimos são sistemas de Potência que permitem carga e descarga muito rápidas e alta longevidade (>> 100 mil ciclos de carga e descarga) devido sua elevada eficiência (~100%) e baixas resistências ôhmicas e, por isso, têm chamado muito a atenção. Por outro lado, comparado com baterias de Lítio-íon recarregáveis, os capacitores eletroquímicos armazenam aproximadamente um trinta avos da densidade de Energia. Por isso, este trabalho é focado em colaborar com o aumento de Energia destes dispositivos mantendo suas características benéficas como, por exemplo, rápido tempo de carga, que pode ser até três ordens de grandeza menor do que baterias de dimensões similares. De fato, estes dispositivos capacitores eletroquímicos têm sido importante objeto de estudos na área da pesquisa e tem o objetivo de atuar como uma tecnologia complementar as baterias com nichos de aplicações específicos.

Portanto, nossa abordagem foi desenvolver materiais e construir dispositivos com maiores densidades de Energia e que mantivessem as características vantajosas dos capacitores eletroquímicos como Potência e longevidade, através da adição de componentes pseudocapacitivas. Neste trabalho sintetizamos nanotubos de carbono de alta área superficial sobre malhas de aço inox e as decoramos com óxidos metálicos, que trazem componentes típicas de bateriais e pseudocapacitores (faradáicas) ao sistema. Tais materiais nanoestruturados porosos apresentam boa condutividade elétrica com rápida taxa de transferência de carga na interface eletrodo eletrólito, o que proporciona alta pseudocapacitância e boa estabilidade química associada à elevada área eletroquimicamente ativa.

Palavras-chaves: Energia, Armazenamento, Carbono, Óxido metálico, Capacitores eletroquímicos.

Abstract

Renewable energy sources are becoming representative in the Brazilian energy matrix. As solar and wind energy are intermittent and their production is not always compatible with society's demand, energy management is a fundamental task. The storage of energy has become a mission of extreme relevance for modern society, mainly due to our need to reduce pollutants, demand for urban mobility and mobile electronics such as cell phones, laptop, etc. The most prominent devices for these applications are batteries and electrochemical capacitors. The latter are Power systems that allow immediate loading and unloading, therefore have attracted attention as the pace for discovering new forms of Energy production. In fact, these devices have been important object of studies in the research area due to their efficiency (~ 100%), long service life (>> 100 thousand charge / discharge cycles) and low ohmic resistances. On the other hand, compared to rechargeable lithium-ion batteries, the electrochemical capacitors store a thirty-eighth of the energy density. Thus, this work is focused on energy increase of these devices maintaining their beneficial characteristics such as, fast charging time, which can be up to three orders of magnitude smaller than batteries of similar dimensions. In this way, electrochemical batteries and capacitors are complementary technologies with specific applications.

Our approach was to develop materials and construct devices that retained the advantageous characteristics of electrochemical capacitors such as Power and longevity, with an addition of pseudo-capacitive components. In this work we have synthesized high surface area carbon nanotubes on stainless steel meshes and decorated with metallic oxides, which bring faradaic components to the system. Such porous nanostructured materials, with high electrochemical active area have good electrical conductivity with fast charge transfer rate at the electrolyte electrode interface, providing high pseudocapacitance and chemical stability.

Keywords: Energy, Storage, Carbon, Metal Oxide, electrochemical capacitors.

Lista de Figuras

Figura 1.1 - Demanda energética e produção solar. Fonte: Adaptado de [5]......17 Figura 1.2 – Gráfico de Ragone apresentando a relação entre densidade de energia por Figura 2.1 – Modelo de capacitores eletrostáticos convencionais e amplamente utilizados na eletrônica. Neste modelo utilizamos dielétrico como sendo (a) ar e (b) algum material sólido. ..22 Figura 2.2 - Representação do fenômeno físico de adsorção de íons que ocorre dentro dos Figura 2.3 - Ilustração da camada de Helmholtz (a), a camada difusa de Gouy-Chapman (b) e, Figura 2.6 - Gráfico obtido através de um capacitor eletroquímico de dois eletrodos MWCNT simétricos em solução eletrolítica 1M Li2SO4. Primeiramente temos a tensão de onda triangular (a), o perfil da corrente de resposta do dispositivo (b) e o comportamento da corrente em função Figura 2.7 - Gráfico obtido através de um capacitor eletroquímico de dois eletrodos MWCNT simétricos em solução eletrolítica 3M KOH. Corrente linear (a) e corrente não linear (b).35 Figura 2.8 - Variação da corrente e tensão senoidal no tempo (a) e diagrama de fasores da tensão Figura 2.9 - Variação da corrente e tensão senoidal no tempo (a) e diagrama de fasores da tensão Figura 2.10 - Circuito equivalente de um capacitor associado em paralelo com um resistor.....40 Figura 2.11– Plano complexo do circuito RC de um semicírculo no plano complexo de Nyquist. Figura 2.13 – Plano complexo do circuito RC com deslocamento R_{ESR} no eixo real Z'. [7].43

Figura 2.17 – Plano complexo do circuito de Randles utilizando CPE para eletrodos porosos que
fogem da idealidade de Warburg47
Figura 3.1 - Microscopia do scaffold composto de ROMWCNT em diferentes magnificações.
Fonte: adaptada de [11]53
Figura 3.2 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura obtido do scaffold composto de
ROMWCNT em diferentes magnificações. Fonte: adaptada de [11]54
Figura 3.3 - Análises BET e BJH provenientes das isotermas de adsorção / dessorção de N_2 nos
poros obtidas pelo scaffold: (a) volume de N_2 adsorvido em função da pressão relativa e (b) área
superficial cumulativa e distribuição de tamanho dos poros. Fonte: adaptada de [11]56
Figura 3.4 - Espectros XPS de ROMWCNT suportados no substrato AISI de malha fina com
foco em (a) Cr2p, (b) Fe2p, (c) Ni2p, (d) C1s, (e) O1s e (f) varredura de todos os elementos57
Figura 3.5 - Espectros Raman de primeira e segunda ordem obtidos para os ROMWCNT usando
diferentes comprimentos de onda de excitação (325 a 785nm)60
Figura 3.6 - Voltametrias cíclicas (a-b) obtidas para o ROMWCNT (eletrodo) usando uma coin
cell simétrica contendo uma solução de 1M Li ₂ SO ₄ . A capacitância gravimétrica integral (c) e a
densidade de Energia (d) foram obtidas em função da taxa de varredura (v)62
Figura 3.7 - Corrente gravimétrica capacitiva (I) em função da taxa de varredura (v). Condições:
$\Delta E = 200 \text{mV}.$
Figura 3.8 - Plano complexo de Nyquist (a) e Bode (b) e o circuito equivalente (c) usado no
procedimento de simulação usando o método CNLS. Eletrólito: 1M Li ₂ SO ₄ 66
Figura 3.9 - Dados eletroquímicos obtidos para o scaffold ROMWCNT de malha fina AISI
usados como eletrodos em uma coin cell simétrica: (a) curvas de descarga do capacitor; (b)
retenção de capacidade em função do número do ciclo, e (c) Gráfico de Ragone. A inserção da
Figura 28-(b) mostra as curvas cronopotencimétricas dos últimos ciclos da análise de
ciclabilidade. Eletrólito: 1M Li ₂ SO ₄ 72
Figura 4.1 - Dados SEM das amostras (a-c) AISI: CNT e (d-f) AISI: CNT-NiO. Fonte: adaptado
de [9]77
Figura 4.2 - Imagens de TEM (a & b) como crescido MWCNT e (c-h) MWCNT decorado NiO.
Figura 4.3 - Espectros Raman de primeira ordem das amostras (a) como crescidas de AISI: CNT
e (b) AISI: CNT-NiO obtidas pela aplicação de comprimentos de 488 e 514nm81
Figura 4.4 - Espectros XPS das amostras de AISI: CNT (esquerda) e AISI: CNT-NiO (direita)
dos elementos C1s (a & d), O1s (b & e) e Ni2p (c & f)82

Figura 4.6 - Curvas voltamétricas retiradas de eletrodos de grafite simétricos utilizando uma célula eletroquímica contendo dois eletrodos (ET e CE = ER) e três (ET, CE e ER). Condições: (a) dados obtidos na região pseudocapacitiva e (b) dados obtidos na presença de separação da água. Eletrólito: 1M H₂SO₄. Eletrodo de referência utilizado na célula de três eletrodos: eletrodo de calomelano saturado (SCE). Taxa de varredura: 100mV/s......85 Figura 4.7 - Dados eletroquímicos obtidos para sistema de dois eletrodos (coin cell) em solução eletrolítica 1M Li₂SO₄. Curvas de carga e descarga (a-b) e curvas voltamétricas (c-d). Coletor de corrente AISI: CNT sem decorar com nanopartículas de NiO e AISI:CNT-NiO......90 Figura 4.8 - Caracterização do eletrodo AISI: CNT-NiO usando uma coin cell simétrica preenchida com uma solução aquosa 1M Li₂SO₄. Detalhes: (a) Potência gravimétrica e densidades de Energia em função do número do ciclo (técnica GCD); (b) capacitância específica (Cesp (gcd)) em função das diferentes correntes gravimétricas (técnica GCD); (c) Potência gravimétricas e densidade de Energia em função da taxa de varredura (técnica CV); (d) Figura 4.9 - Corrente gravimétrica (I) em função da taxa de varredura (v) para coin cell simétrica AISI: CNT-NiO. Condições: $\Delta E = 200 \text{mV}$ e valores atuais medidos em 198mV.......93 Figura 4.10 - Gráficos de Nyquist em frequências baixas (a-b) e altas (c-d) obtidas a partir de coin cells montadas com dois AISI: CNT ou AISI: CNT simétricos decorados com eletrodos de NiO. Os pontos no gráfico são os dados experimentais enquanto as linhas sólidas são a simulação via software usando o método CNLS. Eletrólito: 1M Li₂SO₄......97 Figura 4.11 - Gráfico de Ragone obtido para as diferentes coin cells simétricas contendo apenas o scaffold (AISI: CNT) (símbolos: (1) (GCD - 1.2V) e (2) (GCD - 2.0V)) e o AISI: CNT-NiO (símbolos: eletrodos (3) (GCD - 1.2V), (4) (GCD - 2.0V), (5) (CV - 1.2V) e (6) (CV - 2.0V). Método GCD e CV em eletrólito: 1M Li₂SO₄......101

Lista de tabelas

Tabela 3.1 - Resultados de EDS e XPS obtidos para o scaffold (ROMWCNT)	55
Tabela 3.2 - Composição química em % atômica do suporte AISI 304 L	55
Tabela 3.3 - Relação de intensidade das bandas Raman de acordo com o comprimen	nto de onda
de excitação	61
Tabela 4.1- Dados de EIS extraídos de eletrodos porosos através do modelo de De Le	vie99

Sumário

1. Introdução
2. Capacitores
2.1. Introdução
2.2. Capacitores eletroquímicos
2.1.1. Materiais para eletrodos
2.1.2. Eletrólitos
2.1.3. Caracterizações eletroquímicas para avaliação da performance dos capacitores eletroquímicos
3. Nanotubos de carbono de paredes múltiplas orientados radialmente em uma malha de aço inoxidável como eletrodos altamente estáveis para capacitores eletroquímicos
3.1 Introdução 44
3.2 Secção experimental 40
3.2.2. Caracterização ex situ dos ROMWCNT
3.2.3. Caracterização in situ dos ROMWCNT em coin cell
3.2.4. Avaliação da área de superfície eletroativa do ROMWCNT
3.3. Resultados e discussões
3.3.1. Caracterização ex situ do material scaffold composto por ROMWCNT52
3.3.2. Análise eletroquímica in situ do ROMWCNT (scaffold) utilizado como eletrodos simétricos em coin cell
3.4 Conclusão
4. Nanotubos de carbono de múltiplas camadas decorados com nanopartículas de óxido de níque e sua aplicação como eletrodos de capacitores eletroquímicos de dupla camada elétrica
4.1. Introdução
4.2. Secção experimental
4.2.1. Síntese dos MWCNT suportados em AISI 304L
4.2.1. Síntese de nanopartículas de NiO suportados em AISI:CNT (mesmo que ROMWCNT)
4.3 Resultados e discussões
4.3.1 Caracterização ex situ do material scaffold composto por ROMWCNT
4.3.2 Análise eletroquímica in situ do AISI:CNT-NiO utilizado como eletrodos simétricos em coin cell
4.4. Conclusão102
5. Conclusão geral e perspectivas

6. Referências bibliográficas	105
-------------------------------	-----

Capítulo 1

1. Introdução

A sociedade moderna enfrenta problemas de saúde em virtude da poluição proveniente da queima de combustíveis fósseis. Há indícios que a mesma poluição tem colaborado com aquecimento global. Dentro deste contexto, existe um apelo e uma imposição de ordem global para investimentos, exploração e utilização de fontes renováveis de Energias como solar, eólica e de biocombustíveis. O Brasil, por exemplo, vem se destacado mundialmente com a produção do bioetanol e atualmente alavancado a produção e instalação de diversos parques eólicos, especialmente na região Nordeste. Esse cenário está modificando aos poucos a matriz energética brasileira. Por exemplo, atualmente a matriz energética brasileira é 12,0% hidráulica, 55,1% combustível fóssil, 30,9% Biomassa, ~ 0,4% eólica e ~ 0,2% solar [1] e o cenário previsto para o ano de 2050 é 45,7% hidráulica, 7,3% combustível fóssil, 16,6% Biomassa, 20,4% eólicos e ~ 10% solar. A projeção para o aumento da energia solar traz percentual que passa a ser significativo nesta matriz energética, o que significa atender 13% das residências no Brasil e o equivalente a 15 milhões de domicílios [1,2].

Estima-se que em 2050, 10% das frotas de carros no Brasil serão movidos a Energia elétrica e 50% da frota total formada por carros híbridos. A demanda de Energia elétrica irá dobrar, chegando em aproximadamente 605 milhões de toneladas equivalentes de petróleo produzido hoje no Brasil, isto é, 267 milhões de toneladas [2].

As tendências ditadas pelas grandes potências e blocos econômicos, evidenciam um futuro com maior participação das Energias renováveis. A china, país mais populoso do planeta, viu sua matriz energética pedindo socorro devido ao rápido crescimento populacional e grande desenvolvimento industrial. Em 2016 a China se tornou o maior produtor de Energia solar do mundo, foram 66.2 Terawatt-h (TWh) e 78.100 Megawatts (MW) de potência instalada. No mesmo ano, os Estados Unidos ocuparam o segundo lugar, com uma produção de 56.8 TWh em geração de Energia solar e 40.300 MW de potência instalada. Por outro lado, a grande preocupação das demais nações é que juntos, China e Estados Unidos, consomem cerca de 40% de toda a produção energética mundial. Na Europa, as fontes de Energias renováveis

aumentaram cerca de 8.5% de 2004 a 2016 [3,4]. O Japão, após o desastre na Usina Nuclear de Fushima, em 2011, passou a investir mais na produção de Energia solar e ocupa a terceira posição com 42.800 MW de potência instalada e com uma produção de 49.5 TW. Apesar dos investimentos e crescimento na produção de Energia solar por parte das grandes potências, a produção dessa matriz ainda é pequena. Espera-se, portanto, que outros países também adotem essa tecnologia.

Para atender essa nova realidade global, devemos compreender que estas Energias renováveis são intermitentes. A Energia solar é um ótimo exemplo, seus picos de maior produção não coincidem com os picos de maior demanda da sociedade e isso exige manejo. Veja o exemplo apresentado na Figura 1.1.



Figura 1.1 - Demanda energética e produção de Energia solar. Fonte: Adaptado de [5]

Na Figura 1.1 fica evidente que o pico de consumo energético no mundo é no período entre 18 e 21 horas, já a produção solar residencial tem seu pico de produção ao meio dia. Existem formas de balancear as fontes renováveis com outras formas de Energia limpa, como hidrelétrica e nuclear, jogando o excedente de produção doméstica solar na rede. Esse tema é extenso e certamente diversos estudos estão sendo feitos por distribuidoras de Energia para atender essa necessidade.

No caso brasileiro, outro agravante aos problemas globais é a segurança energética. Nosso modelo de geração de Energia é ainda em grandes centros hidráulicos e sofremos com redes de transição antigas, que desperdiçam até 15% da energia que transmitem, por estarem carentes de manutenção. O sistema brasileiro beira o colapso e a situação só não está pior por conta da crise econômica, que fez as empresas diminuírem a demanda. Com certeza, coma a retomada de economia, passaremos por apuros e só não passaremos por apagão se as termoelétricas atuarem a todo vapor. É bem sabido que as termoelétricas emitem uma considerável quantidade de poluição para atmosfera, justamente o que estamos tentando combate.

Desta forma a solução passa por além da atualização das linhas de transmissão; temos que nos esforçar para produzir Energia localmente e de forma limpa. Essa é a tendência mundial. A produção distribuída enfrenta vários desafios, sendo os maiores deles a sazonalidade e o custo de acoplamento com armazenadores Energia. Os armazenadores de Energia convencionais, como baterias, fazem uso de solventes orgânicos altamente inflamáveis e tóxicos. Acrescente-se a isso o fato de serem extremamente sensíveis aos carregamentos rápidos, como poderia ocorrer no caso eólico de rajadas de ventos.

Dentro deste contexto, neste trabalho apresentamos o desenvolvimento de armazenadores e fornecedores de Energia e Potência que tenha em seu modelo de desenvolvimento a utilização de materiais limpos e sustentáveis. A vantagem desta tecnologia que propomos frente às existentes no mercado, é utilização de água na produção do eletrólito, bem como nanotubos de carbono como eletrodos. Tudo é produzido a partir de precursores abundantes ou renováveis na natureza.

Os capacitores eletroquímicos, também conhecidos como supercapacitores, vêm chamando a atenção do mundo devido sua alta Potência, capacidade de armazenamento e fornecimento de Energia e longevidade (>100000 ciclos) [6,7]. Os dispositivos armazenadores de Energia são apresentados de forma simplificada no gráfico Ragone, ilustrado na Figura 1.2. No caso os capacitores eletroquímicos ocupam posição promissora entre capacitores e baterias.



Figura 1.2 – Gráfico de Ragone apresentando a relação entre densidade de Energia por densidade de Potência para diversos dispositivos armazenadores de Energia.

Conforme descrito no gráfico de Ragone (Figura 1.2), cada dispositivo apresenta características específica em termos de Potência e Energia específica. Nota-se que as baterias de íon de Lítio, conseguem armazenar alta densidade de Energia na ordem de 180Wh/kg, contudo com baixas densidades de Potência 2kW/kg. Já os capacitores eletroquímicos de dupla camada elétrica (*EDLCs* sigla do inglês, *Electrical Double-Layer Capacitors*) fornecem alta densidade Potência, cerca de 15kW/kg, porém, com capacidade de armazenamento de Energia menor, na faixa de 5Wh/kg. Fica evidente que os dispositivos são tecnologias complementares no que tange à Energia e Potência.

Os capacitores eletroquímicos (supercapacitores) possuem inúmeras aplicações, desde circuitos eletrônicos até em veículos elétricos de baixa emissão e veículos movidos a células de combustíveis. Nos veículos híbridos os capacitores eletroquímicos são utilizados paralelos às baterias de alta densidade de Energia, com a função de armazenamento de Energia por frenagem.

Os capacitores eletroquímicos conseguem manter praticamente a mesma faixa de Potência, porém uma capacidade maior de armazenamento de Energia [6,7]. Dentro deste contexto, e tentando atuar no desenvolvimento incremental das tecnologias atuais, nosso objetivo neste trabalho é melhorar a capacidade de armazenamento de Energia dos capacitores eletroquímicos mantendo suas propriedades vantajosas. Desta forma, decoramos eletrodos de carbono, geralmente utilizados em sistemas basicamente eletrostáticos, introduzindo componentes faradaicas para aproximar os capacitores das baterias. Este estudo inicia-se compreendendo o que são os eletrodos dos capacitores.

Os eletrodos porosos de carbono, que compõe os capacitores eletroquímicos estudados nesse trabalho, são materiais interessantes para aplicações eletroquímicas devido a sua estabilidade química, condutividade eletrônica, rápida transferência de carga para reações de oxirredução, área superficial elevada, sintetizado facilmente, grande abundância, sustentável e baixo custo [8–11].

Neste sentido, as propriedades capacitivas dos eletrodos porosos, baseados em nanotubos de carbono de múltiplas camadas (*MWCNT* sigla do inglês, *Multi-Walled Carbon Nanotubes*), podem ser consideravelmente melhoradas quando materiais que facilitem a transferência de carga na interface eletrodo/eletrólito, tais como polímeros condutores ou óxidos metálicos condutores, são depositados no carbono para obter eletrodos compósitos. De fato, a utilização de materiais de compósitos eletroativos bem concebidos, permite a obtenção de capacitâncias específicas elevadas (por exemplo, 1000-2000F/g) [11] como é o caso de alguns óxidos metálicos (por exemplo, NiCo₂O₄).

Das considerações acima, pode-se argumentar que a fabricação de eletrodos porosos bem projetados baseados em *MWCNT* é altamente benéfica para o desenvolvimento de novos dispositivos capacitivos. O material de carbono nanoestruturado é usado como plataforma de síntese de materiais que troquem carga rapidamente com o eletrólito, pois apresenta um rápido transporte de carga, evitando a destruição destes materiais ativos. Estes compostos ativos podem ser das famílias dos polímeros condutores (por exemplo, PPY, PeDOT e PANi) ou óxidos metálicos condutores (por exemplo, NiO, Co₃O₄, NiCo₂O₄ e MnO₂).

Nesse trabalho, de fato, sintetizamos materiais adequados para esta tecnologia como o caso de nanoestruturas de carbono decoradas com óxidos metálicos, especificamente NiO, e realizamos suas respectivas aplicações em capacitores eletroquímicos à base de eletrólito aquoso, que é mais limpo, menos tóxico e, dificilmente inflamável quando comparados com os capacitores eletroquímicos do mercado. Para dar uma noção mais completa desta diferença discutiremos no próximo Capítulo o conceito dos capacitores eletroquímicos.

Capítulo 2

2. Capacitores

2.1. Introdução

Os capacitores são uma família de dispositivos envolvendo capacitores eletrolíticos, não eletrolíticos e eletroquímicos. Os capacitores eletroquímicos são o alvo deste estudo e investiremos mais tempo na descrição de suas características, contudo, muito do que for apresentado a seguir pode ser extrapolado aos outros tipos de capacitores. Os capacitores eletroquímicos são uma classe de sistema de Potência envolvendo capacitores eletroquímicos de dupla camada elétrica, capacitores híbridos e pseudocapacitores. A seguir apresentaremos alguns conceitos e a diferença entre eles. A primeira vista podemos definir os capacitores eletroquímicos de dupla camada como sendo aqueles que armazenam íons de forma eletrostática em ambos os eletrodos. Um capacitor híbrido armazena eletrostaticamente a carga em um eletrodo e no outro armazena cargas de maneira faradaica, como nas baterias. Neste tipo híbrido, é conhecido como capacitor, tipo bateria, e é possível que o sistema seja assimétrico, ou seja, dois eletrodos diferentes (*e.g.* geralmente por materiais compósitos). Já os pseudocapacitores fazem uso de polímeros e óxidos metálicos combinados, geralmente com materiais de carbono, misturando e balanceando processos eletrostáticos e faradaicos no mesmo eletrodo.

Independentemente do tipo de capacitor eletroquímico, eles sempre são constituídos de dois eletrodos condutores paralelos, separados por um dielétrico, que geralmente é líquido orgânico (embora haja diversos tipos de eletrólitos como discutiremos mais à frente). A capacidade de armazenamento de Energia depende do tipo e geometria dos materiais utilizados, do eletrólito usado, dos processos físicos e químicos envolvidos e da montagem da célula, por exemplo.

Vamos iniciar o modelo de capacitores eletroquímicos a partir dos capacitores não eletrolíticos mais comumente empregados na eletrônica e modelados nos cursos de física básica.

Quando os eletrodos na Figura 2.1 são submetidos a uma diferença de potencial (ddp), um polariza negativamente (ânodo) e outra positivamente (cátodo). O dielétrico impede a passagem das cargas livremente de uma placa a outra, não permitindo o descarregamento

22

imediato do capacitor. Alguns dielétricos utilizados são: porcelana, vidro, plásticos, papel kraf, ar, poliéster, cerâmica entre outros [12].



Figura 2.1 – Modelo de capacitores eletrostáticos convencionais e amplamente utilizados na eletrônica. Neste modelo utilizamos dielétrico como sendo (a) ar e (b) algum material sólido.

A capacidade de armazenamento de carga dos capacitores em geral, é dada através de um campo elétrico e é denominada capacitância. A capacitância *C* é definida como:

$$C = \frac{\Delta Q}{\Delta V} \tag{2.1}$$

onde Q é a carga armazenada dado em Coulomb [C] e ΔV é a diferença de potencial (ddp) aplicado entre os eletrodos, dado em volts [V] [6,7].

A capacidade de armazenamento de cargas é proporcional à quantidade de cargas no eletrodo, determinado pela permissividade e geometria do material. O campo elétrico E decorrente da tensão aplicada em um capacitor não eletrolítico é dado pelas relações a seguir:

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon_0 \varepsilon_r} \tag{2.2}$$

$$\sigma = \frac{Q}{A} \tag{2.3}$$

Onde σ é a densidade de cargas, ε_0 é a permissividade do vácuo, ε_r é a permissividade relativa do material e *A* é a área superficial dos eletrodos. Vale lembrar, que o potencial elétrico

 (ΔV) equivale ao produto do campo elétrico (*E*) por uma dada distância (*d*). Substituindo as equações 2.3, 2.2 e 2.1, respectivamente, a capacitância *C* pode ser definida como:

$$C = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r A}{d} \tag{2.4}$$

onde d representa a distância que separa o eletrodo positivo e negativo.

Os conceitos mencionados nas equações acima nos revelam o grande feito dos capacitores eletroquímicos quando comparados com outros capacitores.

Os capacitores eletroquímicos se destacam melhor que os demais capacitores, como pode ser visto no Gráfico de Ragone (ver Figura 1.2) devido apresentarem maior capacidade de armazenar Energia, mantendo suas características de alta Potência. Parte desse motivo pode ser explicado previamente pela otimização das variáveis dadas na equação 2.4, de forma a aumentar a área superficial dos eletrodos A e diminuir a distância d. A área superficial dos eletrodos nos capacitores eletroquímicos pode chegar até 1000 m²/g, a depender do tipo de material ativo. Além disso, a distância d nos capacitores eletroquímicos equivale ao tamanho do raio íon solvatado em solução eletrolítica [6,7].

Esses fatos previamente estabelecidos são definidos com maiores detalhes na secção seguinte e corroboram para explicar a melhor performance dos capacitores eletroquímicos quando comparados com os demais capacitores.

Uma vez extraído a capacitância C do sistema, é possível equacionar a Energia E envolvida nos capacitores eletroquímicos, quando carregado os eletrodos com carga Q, após aplicado uma ddp (ΔV):

$$E = \frac{1}{2}C\Delta V^2 \tag{2.5}$$

onde, ΔV é janela de potencial dada em Volts [V]. Logo, a capacidade máxima de armazenamento de Energia ocorre quando ΔV se iguala a *ddp*.

Na realidade dos capacitores eletroquímicos existem fenômenos que dão origem a resistências intrínsecas ao sistema. Essas resistências podem ser provenientes da resistência em transferência de carga R_{ct} quando associadas às espécies redox, resistências de penetração do eletrólito nos poros do material que constitui o eletrodo e de contatos, comumente chamado de resistência equivalente série R_{ESR} e demais resistências. Essas resistências se revelam, por

exemplo, quando um dispositivo capacitivo é conectado a uma fonte de tensão ou circuito e uma fração da Energia que deveria ser armazenada é dissipada em forma de calor (efeito Joule) através de sua R_{ESR} . Quanto maior o número de resistências distribuídas em série no sistema, menor a quantidade de Potência. Logo, a Potência máxima P_{max} dado em *Watts* [W] alcançada pelos capacitores eletroquímicos tem relação inversa com a R_{ESR} , como visto na equação 2.6:

$$P_{\max} = \frac{\Delta V_{\max}^2}{4R_{ESR}} \tag{2.6}$$

A variável limitante da potência máxima P_{max} dos capacitores eletroquímicos é, de fato, a resistência equivalente série R_{ESR} .

É a partir desses conceitos físicos e químicos que extrapolamos o modelo eletrostático ao desenvolvimento de capacitores eletroquímicos, como pode ser visto com maiores detalhes na secção seguinte.

2.2. Capacitores eletroquímicos

Esses dispositivos são constituídos basicamente por dois eletrodos condutores elétricos em série, separados por uma membrana mesoporosa molhada em solução de eletrólito (dielétrico), e encapsulados por exemplo, em *coin cells*. A membrana mesoporosa é responsável por permitir a troca de cargas e íons entre eletrodo/eletrólito, além de evitar o curto circuito entre os eletrodos [13], ou seja, ela deve ser condutora iônica e isolante elétrica.

Os terminais de eletrodo quando submetidos a uma *ddp* em um dado intervalo de tempo, conseguem estocar Energia devido à separação de íons entre as interfaces dos eletrodos. As cargas armazenadas nesses eletrodos têm relação direta com a tensão aplicada entre os terminais da *coin cell* e da capacidade de armazenar Energia. A Figura 2.2 ilustra a estrutura de um capacitor eletroquímico.



Figura 2.2 - Representação do fenômeno físico de adsorção de íons que ocorre dentro dos capacitores eletroquímicos durante a carga e descarga.

A Figura 2.2, mostra o processo eletrostático de adsorção de íons e faradaico de troca de carga nas interfaces dos eletrodos quando submetidos a uma *ddp*. Simplificando o sistema para uma modelagem de circuito elétrico, temos que os íons adsorvidos nas superfícies dos eletrodos polarizados com carga Q forma um capacitor, cuja distância d equivale ao raio do íon solvatado. Paralelo a essa capacitância, temos uma resistência de transferência de cargas R_{ct} , considerando a impedância a transferência de elétron da solução ao eletrodo e vice versa. Em série com esse conjunto paralelo, existe a resistência equivalente série, que é a soma da resistência do eletrólito em penetrar os poros do eletrodo, dos contatos, e do transporte nos eletrodos.

Existem dois processos que ocorrem concomitantemente no interior de um capacitor eletroquímico. Um deles é a formação da dupla camada elétrica que consiste no armazenamento de cargas na forma eletrostática, através da adsorção de íons, alterando a camada de solução próxima da superfície do eletrodo, como pode ser visto na Figura 2.3-(a). A separação das cargas ocorre quando há polarização na interface eletrodo/eletrólito. Os cátions dessolvatam na imediação do eletrodo negativamente polarizado para adsorver, bem como os ânions dessolvatam nas imediações para adsorver no eletrodo polarizado positivamente. A primeira camada de íons, adjacentes ao eletrodo, comumente chamado de camada compacta, possui uma mobilidade muito próxima de zero, devido estar adsorvidos no eletrodo por forças eletrostáticas de Van der Waals. Essa força eletrostática forte, entre a última camada do eletrodo sólido e do

líquido, forma a dupla camada elétrica de Helmholtz (camada de íons adsorvidos sobre eletrodo polarizado). [6,7]



Figura 2.3 - Ilustração da camada de Helmholtz (a), a camada difusa de Gouy-Chapman (b) e, camada de Stern (c).

A camada de Helmholtz apenas considerava a adsorção de íons na superfície do eletrodo. A teoria de Helmholtz foi aperfeiçoada por Gouy-Chapman no ano de 1910 - 1913, que adicionaram o conceito de camada difusa dos íons. A superfície do eletrólito ou coloides do solo, conforme Figura 2.3-(b), possuem cargas positivas e negativas solvatadas em solução aquosa, com predominância de cargas negativas. Os íons de cargas positivas, dissociados em solução, localizam-se na vizinhança da superfície coloidal, que são atraídos pelo campo elétrico em que são submetidos através de uma *ddp* entre os terminais dos eletrodos [14,15].

Nessa configuração, foi observado que as forças de difusão atraíram as cargas positivas (cátions) adsorvidos na camada de Helmholtz de volta à solução, tendendo a solução ao equilíbrio. Com isso, devido à ação das forças opostas atuante sobre as cargas, surgiu uma distribuição espacial de íons nas proximidades da camada de Helmholtz chamada de camada difusa [16]. A espessura da camada difusa é dependente da concentração da solução.

No ano de 1924, Stern associou os conceitos de Helmholtz e Gouy-Chapman, com íons submetidos a uma movimentação térmica, cujo íons possuíssem tamanhos finitos específicos, limitando a aproximação dos íons à superfície dos eletrodos da ordem nanométrica [16].

Stern em sua teoria, observa duas camadas na região da camada compacta definida por Helmholtz, conforme Figura 2.3-(c), sendo uma camada interna (CI) composta por íons dessolvatados na superfície do eletrodo e uma segunda camada definida como sendo a camada externa (CE) composta por íons solvatados. Estas duas camadas (CI + CE) que representam os íons adsorvidos na superfície do eletrodo, foram definidos por Stern como sendo a camada interna e externa de Helmholtz. Essas camadas de Helmholtz, não são afetadas pela agitação térmica devido a força eletrostática ser muito forte. Sendo assim, as forças de agitação térmica devido estar acima do zero absoluto, somente agitam as cargas na camada difusa definida por Gouy-Chapman.

A associação dessas duas camadas Stern (CI+CE) e Gouy-Chapman formam dois capacitores em série, cuja distância ds (ver equação 2.4) na formação da camada de Stern é muito menor quando comparado com a distância d_G da camada difusa. Portanto, para a análise de capacitores eletroquímicos, a dupla camada elétrica formada na camada definida por Stern é predominante, sendo o responsável majoritário pelo valor final da capacitância nos capacitores eletroquímicos *EDLCs*.[14,15].



Figura 2.4 – Modelo de circuito equivalente definido por Stern.

A Capacitância é elevada por dois motivos principais: (*i*) dupla camada fina; e (*ii*) elevada área superficial do eletrodo.

A espessura da dupla camada elétrica formada na interface eletrodo/eletrólito é na ordem de 10^{-10} m, variável que representa o valor da distância *d* na equação 2.4. Essa distância infinitesimal, resulta em uma capacitância muito maior que os capacitores convencionais, onde a distância equivale ao espaçamento dos eletrodos/placas e fica na ordem de 10μ m.

Até aqui foi apresentado um cenário eletrostático do processo de armazenamento de carga em capacitores eletroquímicos. Contudo, um processo de transferência de carga/massa ocorre concomitantemente. Em capacitores eletroquímicos de dupla camada esse processo pode ser negligenciado, por outro lado, em pseudocapacitores o processo de transferência de carga na

interface é um processo dominante. Por isso, apresentamos mais detalhes sobre este processo a seguir.

O segundo processo dentro de um capacitor eletroquímico é denominado pseudocapacitância, que consiste na transferência de carga na interface eletrodo/eletrólito. O acúmulo de cargas dentro dos eletrodos ocorre através de processos de oxirredução dessas espécies eletroativas adsorvida na interface. As espécies eletroativas podem ser várias, englobando diversas categorias como óxidos metálicos, polímeros condutores, funcionalização de superfície etc. Os processos eletroquímicos de troca de cargas são definidos como faradaicos e geralmente apresentam picos característicos quando em sistemas de três eletrodos. Já em sistemas de dois eletrodos, com referência flutuante (pseudoreferência), não há picos característicos, dando a falsa impressão de capacitância via processo eletrostático. Portanto, estas são chamadas de pseudocapacitância, por terem origem na troca de carga (faradaico) e não eletrostática.

O armazenamento de Energia nos capacitores eletroquímicos por meio dos processos faradaicos consiste nas reações de oxidação e redução das espécies eletroativas na interface eletrodo/eletrólito, a partir da corrente elétrica aplicada por uma fonte externa que atravessa a dupla camada, limitadas pela difusão. O fenômeno de difusão "regula" a mobilidade dos íons entre o eletrólito e a superfície do eletrodo de carbono.

Os óxidos metálicos de metais de transição aumentam a densidade de Energia devido aos processos faradaicos, aumentando aproximadamente um ou mais ordens de grandeza a contribuição no armazenamento de Energia. Para entender melhor a contribuição de cada tipo de material de eletrodo, vamos a próxima secção.

2.1.1. Materiais para eletrodos

Atualmente, o carvão ativado (*AC* sigla do inglês, *Activated Carbono*) é o principal material empregado na fabricação de capacitores eletroquímicos por conta da elevada área superficial, condutividade elétrica, custo moderado e estabilidade eletroquímica. A área superficial > 1000 m²/g podendo atingir 100 a 300F/g a depender do eletrólito e da montagem. O aumento da área promove o aumento da capacitância do dispositivo e consequentemente a Energia, como pode ser visto na equação 2.5. Basicamente o *AC* é o material ideal para

montagem de eletrodos que armazenam cargas governados por processos eletrostáticos. Para montagem de eletrodos com carvão ativado é geralmente necessário um ligante como polímeros PVdF, PTFE, Nafion etc. A vantagem desta forma de preparação é a possibilidade de manufatura e os empecilhos passam por custo, toxicidade, condutividade moderada e bloqueio de poroso.

Alternativamente ao carvão ativado, nanotubos de carbono, grafeno e grafite são outras formas de carbono interessantes que podem ser sintetizados diretamente sobre substratos/coletores de corrente ou, como no caso do *AC*, misturados com ligantes. Como neste trabalho, estudaremos os nanotubos de carbono de paredes múltiplas (*MWCNT*).

De fato, os nanotubos de carbono (*CNT* sigla do inglês, *Carbon Nanotubes*) possuem uma estrutura molecular cilíndrica, podendo possuir apenas uma (*SWCNT* sigla do inglês, *Single-Walled Carbon Nanotubes*) ou várias camadas (*MWCNT*) propiciando elevada condutividade elétrica e estabilidade química, apesar de não possuir grande área superficial < 200m²/g, quando comparado com o carvão ativado [17]. A capacitância gravimétrica máxima relatada pela literatura para dispositivos capacitivos de dupla camada elétrica (*EDLCs*) compostos por eletrodos *MWCNT* é baixo, o equivalente a ~ 150F/g a depender do eletrólito [18,19].

No entanto, devido à dificuldade no espaçamento entre tubos e tamanho de poros dos eletrodos, o processo eletrostático, nestes eletrodos, é limitado. Alternativamente, com o intuito de aumentar a capacitância, componentes faradaicas são inseridas nestes materiais. Diferente das componentes não faradaicas, como é o caso da dupla camada onde predomina apenas a separação de íons da solução. Já as componentes faradaicas ou pseudo-capacitivas, promovem a troca de cargas elétricas entre eletrodo eletrólito (oxirredução), aumentando a capacitância do dispositivo.

No que tange a eletrodos, alguns componentes faradaicos que podem ser inseridos na decoração de *MWCNT*, são os óxidos metálicos de transição (NiO, MnO₂, Co-Ni, RuO₂, etc), polímeros condutores (polipirrol, polianelina) e nitretos [20–22].

Entre vários óxidos metálicos possível, o óxido de rutênio (RuO₂) hidratado é o que apresenta melhores resultados eletroquímicos para capacitores eletroquímicos [23]. Entretanto, trata-se de um material altamente tóxico e caro, inviabilizando seu uso para dispositivos comerciais. Tendo isso em vista, estudos foram realizados para mitigar essa problemática através de óxidos metálicos alternativos, como o caso do óxido de níquel (NiO), estudado aqui.

O NiO é um dos óxidos mais baratos e simples de produzir, que apresenta rápida troca de carga, longa vida útil, apresentando alta retenção de capacitância quando combinado com nanoestruturas de carbono e tornando esse tipo de material mais atraente para o desenvolvimento desses dispositivos [24,25]. A combinação das componentes eletrostáticas e pseudocapacitivas são tão importantes quanto a escolha do eletrólito. Para levantar esta discussão, trataremos na secção posterior as vantagens e desvantagens de cada um.

2.1.2. Eletrólitos

Embora vários dispositivos de armazenamento de Energia trabalhem com eletrólitos orgânicos, os eletrólitos aquosos, recentemente neutros, têm atraído muita atenção devido às suas vantagens intrínsecas.

De fato, os eletrólitos aquosos são de baixo custo, apresentam uma alta condutância iônica, são fáceis de manusear, não inflamáveis e não tóxicos (ambientalmente corretos). Especialmente, eletrólitos aquosos neutros contendo sais como Li₂SO4 [8], LiNO₃, Na₂SO₄, K₂SO₄, entre outros [26], permitem que dispositivos eletroquímicos baseados em carbono trabalhem em janelas de tensão maiores que 1.23V, tipicamente até 1.6V. Como resultado, ganhos significativos no desempenho podem ser alcançados, uma vez que a Energia armazenada depende do quadrado da tensão (ver equação 2.5). Por outro lado, os eletrólitos orgânicos permitem que os capacitores eletroquímicos funcionem em janelas de voltagem ainda maiores, até ~ 2.7V (ou maiores). No entanto, os eletrólitos orgânicos são caros, altamente tóxicos, inflamáveis e muito suscetíveis à contaminação com a umidade do ar. Para usar eletrólitos orgânicos e garantir longa vida útil para o dispositivo, como é típico no caso dos capacitores eletroquímicos, é preciso garantir que o eletrólito não contenha água/umidade, o que as vezes é uma tarefa muito difícil. Além disso, os eletrólitos orgânicos exibem menor condutância iônica do que aquosa, resultando em maior resistência equivalente série R_{ESR} na coin cell. Pode-se observado as vantagens e desvantagens de ambos os eletrólitos. Além dos orgânicos e aquosos, os iônicos têm chamado a atenção recentemente. Especialmente por atingir janela de até 6V, os líquidos iônicos não precisam de suporte, sendo composto pelos íons no estado líquido. Os maiores problemas a serem contornados pelos líquidos iônicos são elevados custos e toxicidade que o tornam bastantes desfavoráveis frente a orgânicos e aquosos. Neste estudo escolhemos trabalhar com eletrólitos aquosos devido à simplicidade de manuseio e baixa toxicidade.

2.1.3. Caracterizações eletroquímicas para avaliação da performance dos capacitores eletroquímicos.

As análises eletroquímicas são umas das principais técnicas para analisar o comportamento interno de dispositivos elétricos no estudo que tange à transformação de Energia química em elétrica. Estas análises são capazes de identificar potenciais limites, resistências, correntes de operação, Potência e Energia máxima e determinar a eficiência dos dispositivos.

O equipamento capaz de qualificar e quantificar essas análises é chamado Potenciostato. Algumas técnicas eletroquímicas realizadas nesse trabalho foram exploradas e são mencionadas a seguir.

2.1.3.1. Voltametria cíclica (CV)

A voltametria cíclica (*CV* sigla do inglês, *Cyclic Voltammetry*) se baseia nos fenômenos físicos e químicos que acontecem na superfície eletrodo/eletrólito. É uma técnica dinâmica onde é feito a varredura de um dado intervalo ou janela de potencial. Desta forma, a resposta obtida pela técnica é o comportamento e a magnitude da corrente ao longo da janela de potencial delimitado. Essa magnitude é obtida pela transferência de cargas no processo de oxirredução que está diretamente relacionado à quantidade e tipo de material entre eletrodo e eletrólito.

As reações eletródicas são complexas, devendo-se levar em consideração o transporte das cargas e/ou íons até o eletrodo e as reações que ocorrem quando a carga chega na superfície do eletrodo. As reações na superfície do eletrodo, tais como: transferência de cargas e massas, protonação, adsorção, dessorção, entre outros, geram corrente elétrica e são observadas no gráfico *CV*.

A corrente observada é composta por uma componente não faradaica, corrente necessária para carregar a dupla camada, e outra componente faradaica, obtida por promover a oxirredução. Quando as espécies envolvidas nos materiais são eletroativas, promovem a oxirredução propiciando um fluxo de cargas devido às condições termodinâmicas. A corrente

elétrica flui quando o potencial aplicado atinge valores específicos em que ocorrem a oxirredução das espécies entre eletrodo/eletrólito.

Para mostrar a resposta da corrente no gráfico *CV*, o Potenciostato define dois parâmetros, primeiro o intervalo de potencial *E* em volts [V], e segundo a taxa de varredura v dado em volts por segundo [V/s], que fará uma varredura dentro do limite de potencial pretendido dado pela equação 2.7:

$$E = \nu t \tag{2.7}$$

O potenciostato possui um circuito interno do equipamento como mostrado na Figura 2.5, que representa uma fonte de corrente contínua, associado em série com um capacitor e a uma resistência interna R_{ESR} .



Figura 2.5 - Circuito RC com o potenciostato sendo uma fonte de corrente.

O circuito representado na Figura 2.5 é uma modelagem simplificada, pois despreza outras resistências existentes no circuito, que provocam a queda do potencial e demais capacitâncias pseucapacitivas provocada pela oxirredução da superfície eletrodo/eletrólito. As demais variáveis são profundamente analisadas pela técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica.

A partir da modelagem desse circuito aplicado aos dispositivos em análise, obtemos os gráficos de resposta do material como pode ser vista na Figura 2.6.



Figura 2.6 - Gráfico obtido através de um capacitor eletroquímico de dois eletrodos MWCNT simétricos em solução eletrolítica 1M Li2SO4. Primeiramente temos a tensão de onda triangular (a), o perfil da corrente de resposta do dispositivo (b) e o comportamento da corrente em função da janela de potencial definida (c).

Com a análise *CV*, a partir do gráfico (c), podemos determinar a capacitância *C*, Potência P_{max} e Energia *E*, a partir da integral da curva caracterizada pela carga catódica, ou seja, a parte positiva acima da abcissa.

$$C = \frac{1}{\upsilon\Delta V} \int I(V)dV \tag{2.8}$$

onde v é a taxa de varredura, ΔV é a janela de potencial e a integral é definida a partir da modelagem entre a corrente catódica e anódica:

$$\int I(V)dV = \frac{\int \left| I_{(catódica)} \right| (V)dV + \int I_{(anódica)}(V)dV}{2}$$
(2.9)

onde, $I_{(anódica)}$ é a corrente de carga e $I_{(catódica)}$ é a corrente de descarga do capacitor.

A Energia e Potência podem ser obtidas através do voltamograma ditadas pelas equações 2.10 e 2.11:

$$E = \frac{\Delta V}{\upsilon} \int I(V) dV \tag{2.10}$$

$$P = \int I(V)dV \tag{2.11}$$

onde, P é Potência dado em [W] e E a Energia armazenada no capacitor dado em [J/s].

Essa é uma das técnicas que possibilita calcular os parâmetros eletroquímicos. A técnica galvanostática também permite obter o valor dos parâmetros, como pode ser visto na secção seguinte.

2.1.3.2. Carga e descarga galvanostática (GCD)

A técnica de carga e descarga galvanostática (*GCD* sigla do inglês, *Charge-Discharge Galvanostatic*) nos permite obter através do cálculo diferencial, a capacitância *C*, Potência máxima P_{max} , tensão V_{drop} , eficiência do dispositivo e ciclabilidade para análise da retenção de capacitância. Esta é a técnica mais utilizada para definição dos parâmetros do dispositivo elétrico final, também conhecida como chronoamperometria. Esse consiste em investigar o potencial elétrico a partir de uma carga positiva aplicada para o carregamento e negativa para o descarregamento do dispositivo [6,7] como mostra a Figura 2.6:



Figura 2.7 - Gráfico obtido através de um capacitor eletroquímico de dois eletrodos MWCNT simétricos em solução eletrolítica 3M KOH. Corrente linear (a) e corrente não linear (b).

Quando é aplicado uma carga positiva os dois capacitores associado em série (ver Figura 2.2), acumulam cargas durante a varredura de carregamento. Os capacitores acumulam e estocam carga, enquanto o potencial varia em função do tempo. Se o acúmulo perdurar por muito tempo, os capacitores irão saturar de cargas e ultrapassar a região de desprendimento de oxigênio (RDO), produzindo a eletrólise do eletrólito, independentemente do tipo de referência utilizado na análise, seja uma referência conhecida ou pseudo-referência.

Para evitar a eletrólise do eletrólito, fenômeno indicativo de possível degradação da superfície eletrodo eletrólito a partir de correntes faradaicas, limitamos o tempo de carga e descarga nos potenciais/tensão limites definidos pela voltametria cíclica [6,7].

A queda ôhmica produzida na inversão de carga, está relacionada com a resistência equivalente série R_{ESR} do capacitor. Conforme mostra a Figura 2.7, essa resistência é obtida pela razão entre a janela de potencial e o dobro da corrente [6,7]. Essa resistência promove perda de Energia e consequentemente a perda da eficiência do dispositivo.

Para determinar a equação que calcula a capacitância, primeiro definimos corrente elétrica como sendo uma carga variante no tempo, dado pela equação 2.12:

$$i = \frac{dq}{dt} \tag{2.12}$$

onde, *i* é corrente elétrica dado em Ampère [A], *q* é carga elétrica e *t* é tempo em segundos [s].

A capacitância em sua forma simplificada é definida como sendo a razão entre a carga e o potencial conforme mostra equação 2.13:

$$C = \frac{dq}{dE} \tag{2.13}$$

onde, C é capacitância e E o potencial do dispositivo (janela de potencial).

Substituindo a equação 2.12 na equação 2.13 temos:

$$C = \frac{idt}{dE} \tag{2.14}$$

Logo, substituindo a equação 2.7 na equação 2.14, conseguimos definir a equação que calcula a capacitância do dispositivo dado pela equação 2.15:

$$C = \frac{i}{\frac{dE}{dt}}$$
(2.15)

Para determinar a capacitância na forma gravimétrica para efeitos de comparação entre outros dispositivos, deve-se normalizar a equação pela massa m dos eletrodos, conforme equação 2.16:

$$C = \frac{i}{m\left(\frac{dE}{dt}\right)} \tag{2.16}$$

Além da capacitância, medimos a eficiência do dispositivo pela equação 2.17:

$$\eta = \frac{t_{(desc \, arg \, a)}}{t_{(c \, arg \, a)}} \, x100\% \tag{2.17}$$

onde, $t_{(descarga)}$ é o tempo para descarga e $t_{(carga)}$ o tempo de carregamento, ambos medidos em segundos.
A eficiência do dispositivo está diretamente ligada a corrente de trabalho em que atua o dispositivo. Quanto maior a corrente, menor o tempo para a formação completa da dupla camada elétrica e consequentemente baixa eficiência do dispositivo.

2.1.3.3. Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS)

A impedância (*EIS* sigla do inglês, *Electrochemical Impedance Spectroscopy*) é a técnica que trabalha no domínio da frequência caracterizando sistemas eletroquímicos para a determinação da contribuição individual dos elementos que constituem a superfície eletrodo/eletrólito, especificamente nos capacitores eletroquímicos. A interface do material em análise pode ser interpretada através da combinação de elementos elétricos passivos como: indutores, resistores e capacitores. A associação desses elementos pode representar um circuito equivalente que rege o comportamento interno dos capacitores no domínio da frequência. O circuito equivalente representa a dificuldade do sinal elétrico percorrer os elementos e/ou espécies que constitui o dispositivo [27].

Para realizar a medida é aplicado uma perturbação inicial em um potencial específico definido dentro da janela de potencial determinada pela técnica *CV*. Essa perturbação inicial do tipo senoidal ΔE , definida pelo sistema como estado estacionário, é comparada com a resposta de corrente senoidal do eletrodo ΔI , medindo a diferença de fase Φ entre os elementos de corrente e de tensão e suas respectivas amplitudes.

A tensão senoidal é dependente do tempo V(t) e possui uma amplitude de tensão variável, dado pela equação 2.18:

$$V(t) = V_0 \operatorname{sen}(\omega t) \tag{2.18}$$

onde, V_0 é a amplitude do sinal, ω é o ângulo de fase que pode ser reescrito como $\omega = 2\pi f$ e f a frequência dada em [Hz].

Quando aplicamos a função senoidal V(t) a um resistor, temos:

$$I = \frac{V_0 \operatorname{sen}(\omega t)}{R}$$
(2.19)

onde a amplitude da corrente é dada pela lei de Ohm:

$$I_0 = \frac{V_0}{R} \tag{2.20}$$

O diagrama de fasores ilustrado na Figura 2.8, mostra a tensão V(t) em fase com a corrente *I*.



Figura 2.8 - Variação da corrente e tensão senoidal no tempo (a) e diagrama de fasores da tensão e corrente em fase (b).

Na Figura 2.8-(a) temos o esboço do comportamento em fase com amplitudes diferentes da função dada nas equações 2.18 e 2.22 da tensão e corrente em função do tempo. O gráfico 2.8-(b) mostra os fasores indicando que os vetores $V \in I$ possuem o mesmo sentido com intensidades diferentes.

No caso dos capacitores de dupla camada elétrica (EDLCs) a carga instantânea q é dado por:

$$q = CV_0 sen(\omega t) \tag{2.21}$$

e a taxa da passagem de corrente para o carregamento do capacitor é:

$$I = \frac{dq}{dt} = \omega C V_0 \cos(\omega t)$$
(2.22)

Portanto, para amplitude máxima, temos:

$$I_{\text{max}} = \omega C V_0, \text{[para } \cos(\omega t) = 1\text{]}$$
(2.23)

A corrente e tensão senoidal possui dependências de funções opostas, sendo uma depende de sen(ωt) e outra de cos(ωt). Sabemos que pela relação trigonométrica *cos* (ωt) = *sen* ($\omega t + \pi/2$), ou seja, a corrente *I*(*t*) está fora de fase com a tensão *V*(*t*) em ângulo de 90°. Essa diferença de fase, como mostra a Figura 2.9, ocorre devido à existência de componentes resistivos e capacitivos dentro do capacitor eletroquímico.



Figura 2.9 - Variação da corrente e tensão senoidal no tempo (a) e diagrama de fasores da tensão e corrente fora de fase (b).

A impedância do capacitor é dada por suas resistências internas. Partindo desse pressuposto, uma vez obtido a corrente máxima $I_{max} = \omega CV_0$, podemos definir uma reatância capacitiva $Z_c = Z$ ":

$$I_{\max} = \frac{V_0}{\frac{1}{\omega C}}$$
(2.24)

logo,

$$Z_C = \frac{-j}{\omega C} \tag{2.25}$$

devido à corrente *I* e tensão *V* estar fora de fase. Onde, $j = \sqrt{-1}$. A denotação Z_c ou *Z*" é a representação da parcela imaginária do capacitor, enquanto a parte real Z_R ou *Z*' equivale a R.

Qualquer circuito equivalente que envolva a combinação de elementos passivos citados anteriormente, pode ser definido através das parcelas reais e imaginarias que podem ser expressas em um plano complexo.

2.1.3.4. Plano complexo de Nyquist

A representação do plano complexo de um sistema eletroquímico é dada pela função da impedância imaginaria Z", disposta no eixo y e a impedância real Z', disposta no eixo x. A impedância Z" representa uma resposta puramente capacitiva que não sofre dispersão com a frequência, ou seja, a capacitância é igual para quaisquer valores de frequência. A impedância real é puramente resistiva, sendo composta pelas resistências de transferência de carga R_{ct} , resistências do eletrólito R_{ESR} e entre outras resistências decorrentes da montagem do sistema (dispositivo).

Para explicar algumas modelagens e exemplificar como alguns gráficos surgem no plano complexo, partiremos mostrando a origem de um semicírculo através do circuito equivalente apresentado na Figura 2.10:



Figura 2.10 - Circuito equivalente de um capacitor associado em paralelo com um resistor.

Sabendo que a parte real $Z_R = R$ e parte imaginária é $Z_C = Z'' = \frac{-j}{\omega C}$, podemos associar com o circuito equivalente reescrevendo:

$$\frac{1}{Z} = \frac{(j\omega RC + 1)}{R} \tag{2.26}$$

Fatorando a equação por $(j\omega RC - 1)$, obtém-se:

$$Z = \frac{(j\omega R^2 C - R)}{-(\omega^2 R^2 C^2 + 1)} = \frac{j\omega R^2 C}{(\omega^2 R^2 C^2 + 1)} - \frac{R}{-(\omega^2 R^2 C^2 + 1)}$$
(2.27)

onde a componente imaginária Z", é representado pelo termo composto por *j* após a igualdade enquanto a componente real Z', é representada pelo último termo da equação. Esses termos são plotados no plano complexo para vários valores de ω , variando de 100kHz até 10mHz, especificamente para capacitores eletroquímicos.

Os sistemas reais são precedidos de resistência equivalente série que deve ser incluída para a análise de capacitores eletroquímicos. Logo, a forma geométrica para o circuito da Figura 2.11 pode ser expressa:

$$Z'\omega^{2}R^{2}C^{2} + Z' = R \text{ ou } \omega^{2} = \frac{R - Z'}{Z'R^{2}C^{2}}$$
(2.28)

logo,

$$(Z'')^{2} = \frac{\omega^{2} R^{4} C^{2}}{(\omega^{2} R^{2} C^{2} - 1)^{2}} = (R - Z')Z'$$
(2.29)

Portanto, a equação 2.29 pode ser reescrita em função de uma equação para um semicírculo, definindo o raio como sendo R/2:

$$(Z'')^{2} - RZ' + (Z')^{2} = 0$$
(2.30)

onde, dividindo R por 2,

$$(Z'')^{2} + \left(Z - \frac{R}{2}\right)^{2} = \left(\frac{R}{2}\right)^{2}$$
(2.31)

Essa equação representa o circuito equivalente *RC*, que caracteriza um semicírculo no plano complexo de Nyquist, possuindo duas raízes positivas, sendo uma raiz 0 e outra R, como visto na Figura 2.11:





A Figura 2.11 representa a resposta da distribuição da corrente total no processo capacitivo de carregamento da *EDLC* e do processo de transferência de carga nas reações de oxirredução.

Para os casos que revelam um comportamento mais próximo de um capacitor eletroquímico, devemos considerar a inserção da R_{ESR} no circuito equivalente, que precede o circuito definido na Figura 2.10:





Nos estudos experimentais, é comum ver um deslocamento do semicírculo ao longo do eixo real Z'. Esse deslocamento pode ser causado pelo tempo de relaxação τ , devido à associação *RC* não apresentar valor único, mas uma distribuição de valores. Nos eletrodos altamente rugosos como é o caso dos *MWCNT*, esse fenômeno pode estar associado com a dispersão da frequência sobre uma superfície rugosa. Em outras palavras, a resposta da

capacitância é diferente para cada valor de frequência aplicado devido às parcelas de resistências distribuídas no capacitor. A equação de relaxação é dada por:

$$\omega_o \tau = \omega_o RC = 1 \tag{2.32}$$

sendo, ω_o a velocidade angular equivalente a $2\pi f_o$, onde f_o é a frequência de relaxação. Essa frequência ocorre no ponto máximo do semicírculo ilustrado na Figura 2.12, permitindo o calcular a capacitância *C* pela equação 2.33:

$$C = \frac{1}{2\pi f_o R} \tag{2.33}$$

Com o incremento da R_{ESR} no circuito equivalente, temos um deslocamento no semicírculo ao longo do eixo real Z', equivalente ao valor obtido pela R_{ESR} conforme figura 2.13:





Além dos capacitores reais possuírem uma resistência equivalente série, também pode apresentar problema na transferência de carga, sendo limitados por difusão. A perturbação do capacitor quando submetido a uma tensão senoidal ΔE , pode resultar na alteração das concentrações de íons e cargas na superfície eletrodo/eletrólito, especificamente na camada de difusão definido por Stern. O elemento de impedância que caracteriza essas reações de difusão é o *Warbug* (W) [27].

O arranjo do circuito na Figura 2.12 associado ao elemento *Warburg* em série com a resistência de transferência de carga R_{ct} da origem ao famoso circuito de "Randle" representado na Figura 2.14:



Figura 2.14 - Circuito de Randles.

A equação que rege o elemento Warburg é dada por:

$$Z_w = \frac{\sigma}{\left(j\omega\right)^{1/2}} \tag{2.34}$$

 σ é o coeficiente de *Warburg* definido pela equação 2.35:

$$\sigma = \frac{RT}{An^2 F^2 \sqrt{2}} \left(\frac{1}{D_o^{1/2} C_o^b} + \frac{1}{D_R^{1/2} C_R^b} \right) = \frac{RT}{An^2 F^2 \Theta C \sqrt{2D}}$$
(2.35)

onde, *T* é temperatura termodinâmica em [K], *R* é a constante dos gases ideais, *A* é área de superfície, *n* é a valência, *F* a constante de Faraday, *D* é o coeficiente de difusão *O* e *R* que representam as espécies de oxirredução, C^b concentração da espécie oxidada e reduzidas em massa, *C* é concentração de eletrólito e Θ denota a fração das espécies *R* e *O*.

Quando a difusão limita os processos de oxirredução do capacitor eletroquímico, o comportamento do *Warburg* no plano complexo de Nyquist, dá origem a uma linha com ângulo de 45° como pode ser visto a seguir:



Figura 2.15 – Plano complexo do circuito de Randles.

Deve-se salientar que o ângulo de 45° , observado no plano complexo, nem sempre é a resposta de processos por difusão. Os eletrodos porosos de *MWCNT*, como é o caso deste trabalho, podem possuir uma complexidade grande devido à geometria dos poros e possuir retas em 45° , ou próximos a esses ângulos nas altas frequências. Geralmente, os eletrodos porosos possuem uma complexidade as altas frequência que impossibilita o uso da modelagem do circuito equivalente com o uso do *Warburg*, pois seu coeficiente é fixo em (1/2). Esses processos, que fogem da idealidade do *Warburg*, podem ser modelados por um elemento de fase constante (*CPE* sigla do inglês, *Constant Phase Element*), cujo valor do coeficiente *n* da equação é variável, permitindo ajuste para a simulação do circuito equivalente. A Figura 2.16 mostra o circuito de Randles com um elemento CPE substituindo o *Warburg*:





O elemento *CPE* (C_{edl} ou C_{dl}) é a capacitância obtida pela *EDLC*, relatando uma parcela individual da contribuição no armazenamento de energia proveniente dos processos eletrostáticos (não faradaicos) dentro do capacitor. O elemento *CPE* (C_{θ}) é a parcela da pseudocapacitancia promovida pelas reações de oxirredução (faradaica), que geralmente é maior que a *EDLC*. A resistência à transferência de carga está associada em série com o C_{θ} por se tratar das resistências das cargas que promovem o processo de oxirredução.

A equação por de trás do elemento CPE é dado pela equação 2.36:

$$Z_{CPE} = \frac{1}{Y_0(j\omega)^n} \tag{2.36}$$

onde, Y_0 é a admitância, ω é a frequência do sinal e *n* é o coeficiente de dispersão.

O coeficiente n pode admitir valores entre 0 e 1, sendo 0 para sistemas puramente resistivos, 1 para sistemas puramente capacitivos e valores próximos a 0.45 característicos de eletrodos com superfícies porosas, semelhante a resposta do elemento *Warburg*.



Figura 2.17 – Plano complexo do circuito de *Randles* utilizando *CPE* para eletrodos porosos que fogem da idealidade de *Warburg*.

A análise *EIS* é considerada a análise mais sofisticada para a caracterização de capacitores eletroquímicos. Existem vários métodos utilizados para simulação de circuitos equivalente, como o caso do modelo canônico, onde possibilita separar as componentes não faradaicas (processo eletrostático) e faradaicas (processo redox), presentes no sistema, e determinar os valores das parcelas das das resistências equivalente série (R_{ESR}) e de transferência de carga R_{CT} . Além disso, a técnica *EIS* ajuda no entendimento da complexidade dos poros presentes no material. Essa técnica possibilita a utilização de várias espécies de materiais, como, por exemplo, materiais orgânicos à base de carbono (*AC*, *CNT*, etc), até óxidos metálicos e polímeros condutores. Seguindo essa linha de estudo, este trabalho utiliza os *CNT*, por promover uma alta estabilidade química e transporte de cargas quando combinado com diversas espécies eletroativas (óxidos metálicos, polímeros condutores, etc).

Capítulo 3

3. Nanotubos de carbono de paredes múltiplas orientados radialmente em uma malha de aço inoxidável como eletrodos altamente estáveis para capacitores eletroquímicos

3.1. Introdução

Esse capítulo relata o crescimento de nanotubos de carbono de paredes múltiplas radialmente orientados (ROMWCNT sigla do inglês, Radially Oriented Multi-Walled Carbon Nanotubes) em um substrato de aço inox (AISI 304L), utilizando o método de deposição química de vapor (CVD sigla do inglês, Chemical Vapor Deposition) para obtenção de estruturas estável para capacitores eletroquímicos usando materiais ativos redox como por exemplo, óxidos metálicos e polímeros condutores. O eletrodo de sustentação (scaffold) foi caracterizado utilizando diferentes análises ex situ (por exemplo, microscopia eletrônica de transmissão e varredura, Raman, fotoelétrons de raios X e espectroscopia de energia dispersiva, análise de área superficial e porosidade) e in situ (por exemplo, voltametria cíclica, cronopotenciometria, e espectroscopia de impedância eletroquímica). O scaffold não só apresentou características excelentes e bem conhecidas associadas a MWCNT (por exemplo, grande janela potencial, estabilidade química, rápida transferência de carga, etc.), mas também tem uma área superficial específica cerca de 2.000 vezes maior do que obtida para materiais de grafites convencionais. Embora o scaffold tenha apresentado alta área superficial específica, a análise de impedância revelou um comportamento eletroquímico semelhante ao obtido para eletrodos de carbono quase planos. Verificou-se forte contribuição das reações faradaicas reversíveis de superfície de estado sólido (RSFRs sigla do inglês, Reversible Surface Faradaic Reactions) para a capacitância específica total. O parâmetro do fator morfológico mostrou que apenas 16% da energia armazenada na EDLC está confinada nas regiões da superfície interna do scaffold. Dependendo

das condições experimentais, a *coin cell* simétrica, usando o suporte (*scaffold*) como eletrodos, produziu capacitâncias gravimétricas entre 0.91 a 1.23F/g. Além disso, a *coin cell* foi caracterizada por baixa resistência em série equivalente, *RSFRs* rápidos e alta estabilidade durante os experimentos de cronoamperometria. Todos estes resultados encorajam desenvolvimentos futuros usando o *ROMWCNT* composto *AISI* de malha fina como um suporte promissor para aplicações em capacitores eletroquímicos usando materiais ativos redox.

Todos os estudos eletroquímicos foram conduzidos em soluções aquosas de sulfato de lítio (1M Li₂SO₄) usando uma *coin cell* simétrica.

3.2. Secção experimental

3.2.1. Síntese dos ROMWCNT suportados em AISI 304L

Os ROMWCNT foram crescidos no substrato de malha fina AISI 304L M100 (0,1mm de diâmetro de malha e 0,15 x 0,15mm de tamanho de poro), usando um forno para deposição de vapor químico (CVD) baseado em catalisadores flutuantes. Antes da deposição de MWCNT, as malhas AISI foram cortadas na forma de discos (por exemplo, $\phi = 16,5$ mm e d = 2,13cm²) e em seguida, passaram por limpeza ultrassônica em isopropanol. As amostras secas foram inseridas no forno CVD que foi purgado com 1000sccm de N₂ durante 5 minutos para mitigar o conteúdo de oxigênio de dentro. Com a atmosfera inerte de N₂, a temperatura do CVD foi aumentada a uma taxa de 65°C/minutos, até 750°C. Esta temperatura foi mantida durante todo o processo de crescimento de ROMWCNT. Para crescer ROMWCNT foi colocado uma pressão igual a 15.000sccm de 43,6% em peso de Cânfora (C10H16O) e 2% em peso de nitrato de níquel Ni(NO₃)₂ em etanol (C₂H₅OH). Ambos foram transportados para o CVD por N₂ gasoso durante 20 minutos. Para cultivar matrizes longas e densas de MWCNT ordenados em um substrato, é importante distribuir uniformemente o metal catalítico, pirolisado na região ativa do CVD [28]. Neste trabalho, o Ni(NO₃)₂ foi constantemente pirolisado na região ativa, formando nanopartículas de níquel (NPs sigla do inglês, Nickel Particles), que são uma das partículas catalíticas para a formação de MWCNT. O ferro e o cromo também desempenham um papel importante, mas vieram do substrato aço inoxidável por difusão, especialmente no estágio inicial do processo de crescimento em que o substrato é mantido a 750°C por 10 minutos. Posteriormente, a região ativa do CVD foi resfriada sob fluxo inerte de gás N2 e aberta para o ambiente a 150°C. No final do processo, a massa de ROMWCNT cultivada em substrato AISI foi de ~ 7,54mg para o par de eléctrodos de acordo com o processo de pesagem realizado, utilizando

uma microbalança analítica Marte AM-220. Logo, todos os dados eletroquímicos neste trabalho foram normalizados pela massa do material ativo sintetizado presente nos dois eletrodos usados na *coin cell*.

3.2.2. Caracterização ex situ dos ROMWCNT

O *ROMWCNT* foi caracterizado usando um espectroscópio Raman (*Renishaw inVia*), com cinco comprimentos de onda diferentes: Ti-Sapph 785nm (1,58eV), He-Ne 632,8nm (1,96eV), Ar⁺ 514,5nm (2,41eV), Ar⁺ 488nm (2,54eV) e He-Cd 325nm (3,81eV). Os espectros foram medidos à temperatura ambiente, usando uma objetiva 40X no espectro ultravioleta (UV) e uma objetiva de 100X para outros comprimentos de onda. O Raman foi calibrado usando a posição do pico do diamante em 1332cm⁻¹. As análises espectrais foram realizadas por subtração adequada da linha de base e decomposição em picos componentes, usando funções de distribuição de Lorentzian e Gauss. Todos os picos foram normalizados pela intensidade da banda G, obtida para cada espectro.

A morfologia da superfície do *scaffold* foi analisada usando um microscópio eletrônico de varredura de alta velocidade, modelo *Inspect F50* e um sistema XEDS de sensibilidade da *Oxford Instruments* com SDD de 80 mm². Imagens de alta resolução foram obtidas usando um microscópio eletrônico de transmissão *JEOL* de alta resolução 2100 MSC. A estrutura química da superfície do *scaffold* foi analisada utilizado radiação K-alfa com o auxílio de um espectrômetro de fotoelétrons de raios-X da *Thermo Scientific*. A área superficial específica do material foi determinada através do método de adsorção convencional (por exemplo, N₂ a 77,35K) utilizando o equipamento *Micromeritics ASAP 2010 Austin, EUA*. As distribuições de tamanho de poros (*PSD* sigla do inglês, *Pore Size Distributions*) foram medidas usando o método de Barrett-Joyner-Halenda (BJH), do ramo de adsorção isotérmica. Para estas medições, seis amostras de 2,1cm² foram cortadas em pedaços de 0,5 x 0,5mm e deixadas por 12 horas a 110°C para remover quaisquer gases adsorvidos nos poros do material. Por fim, as amostras foram levadas a 200°C para obter uma pressão constante de 0,02µmHg e realizar a medida.

3.2.3. Caracterização in situ dos ROMWCNT em coin cell

Todos os estudos eletroquímicos foram realizados a 24°C usando uma *coin cell* modelo CR2032 na configuração simétrica, onde os *scaffolds* de AISI utilizados como eletrodos foram pressionados contra o separador composto por uma membrana mesoporosa de celulose, embebedado em solução aquosa 1M Li₂SO₄. Neste caso, vários estudos eletroquímicos utilizando técnicas de voltametria cíclica (*CV*), curva carga-descarga galvanostática (*GCD*) e espectroscopia de impedância eletroquímica (*EIS*) foram realizados para caracterizar in situ as propriedades eletroquímicas do material do *scaffold*.

Curvas *CVs* foram obtidas em diferentes taxas de varredura variando de 0,02 a 5V/s, varrendo a janela de potencial de 0 a 1,1V. Essa janela de potencial (intervalo) foi escolhida considerando o limiar de potenciais catódicos e anódicos, onde a descarga do eletrólito começa a ocorrer (por exemplo, as regiões RDO e RDH. Além disso, utilizando o intervalo de potencial obtido a partir das curvas *CVs*, as curvas de carga-descarga galvanostáticas (*V* x *t*) foram registradas utilizando correntes gravimétricas variando de 0,13 a 2A/g.

Os espectros *EIS* foram obtidos no potencial de circuito aberto (*OCP* sigla do inglês, *Open Circuit Potential*) para a configuração de células de dois eletrodos (*coin cell*), cobrindo a faixa de frequência de 100kHz a 10mHz. Considerando a base teórica da Teoria do Sistema Linear, utilizou-se um sinal senoidal baixo de 10mV (pico-a-pico) para assegurar a linearidade da resposta do eletrodo. A validação dos dados de impedância foi feita pela aplicação dos testes de *Kramers-Kronig* (K-K). Desta forma, valores a baixos do qui-quadrado (ca. $\chi^2 < 10^{-4}$) foram obtidos em todos os casos para os testes K-K, validando assim as respostas experimentais. A análise quantitativa dos dados de impedância foi realizada utilizando diferentes modelos de circuitos equivalentes. Verificou-se que o modelo do circuito canônico, disponível para o estudo de eletrodos planares na presença de pseudocapacitância obteve os melhores resultados durante o procedimento de simulação realizado, utilizando o Método dos Quadrados Mínimos Não-Lineares Complexos (*CNLS* sigla do inglês, *Complexes No-Linear Squares*). Em todos os casos verificou-se que a discrepância entre o modelo do circuito teórico e os achados experimentais foi caracterizada por um erro relativo menor que 5%, suportando assim o uso do modelo do circuito canônico.

Seguindo o método proposto por Da Silva et al. [29], curvas voltamétricas cobrindo uma janela de potencial de 200mV, foram obtidas como uma função da taxa de varredura de 1 a 500mV/s para determinar as contribuições na capacitância das regiões superficiais internas e externas do *scaffold*. Conforme recomendado na referência [29], os valores atuais foram medidos em 198mV. Logo, as capacitâncias gravimétricas 'diferenciais' total (C_T) e externas (C_e) foram determinadas utilizando a definição geral ($C_d = (\partial I / \partial v) v \times m^{-l}$), considerando as respostas experimentais obtidos em baixas e altas taxas de varredura. A capacitância gravimétrica diferencial interna (C_i) foi obtida usando a relação $C_i = C_T - C_e$ [29]. Além disso, o parâmetro de superfície intensivo denotado como fator morfológico ($\varphi = C_i / C_T$), que representa o grau de contribuição das regiões superficiais internas da camada porosa à capacitância gravimétrica total, também foi determinado. Vale ressaltar que a capacitância gravimétrica diferencial (C_d) está livre da influência indesejável da resistência em série equivalente ($R_{ESR} = R_{\Omega}$) [29]. Pelo contrário, a capacitância gravimétrica integral é fortemente afetada pelo R_{ESR} .

Todos os estudos eletroquímicos foram realizados utilizando um potenciostato *Ametek VersaSTAT 4*. No caso especial do *EIS*, a simulação usando o método *CNLS* foi realizada com o software AUTOLAB NOVA (Holanda).

3.2.4. Avaliação da área de superfície eletroativa do ROMWCNT

A resposta eletroquímica do *scaffold* na presença do par redox (por exemplo, reação redox de espécies externa) foi medida a 24°C, usando soluções aquosas saturadas com Ar, contendo 0.1M KNO₃ e 1mM K₄Fe(CN)₆ como eletrólito de suporte e par redox, respectivamente. As voltametrias cíclicas foram obtidas em uma janela potencial de 0 a 0,55V / (Ag / AgCl (sat.)) com variação da taxa de varredura de 10 a 1000mV/s. Uma superfície de área 0,11cm² para o *scaffold* (eletrodo de trabalho (ET)) foi obtida a partir de uma fina camada de silicone, a fim de isolar as bordas do *scaffold*. O contato elétrico do eletrodo de trabalho foi realizado na parte superior do suporte de malha inoxidável *AISI* usando um parafuso de aço inox, colocado fora do eletrólito. A solução saturada de KCl (Ag / AgCl_(s)), e uma tela de platina, foram empregadas como eletrodo de referência (ER) e contra-eletrodo (CE).

3.3. Resultados e discussões

3.3.1. Caracterização ex situ do material scaffold composto por ROMWCNT3.3.1.1. Morfologia e área superficial (SEM, TEM e BET)



Figura 3.1 - Microscopia do *scaffold* composto de *ROMWCNT* em diferentes magnificações. Fonte: adaptada de [11]

A Figura 3.1 mostra os dados de SEM obtidos para o *scaffold* composto de *ROMWCNT*. Como pode ser visto, a análise da Figura 20 (a-d) revela claramente a formação de uma estrutura altamente densa composta de nanofios de nanotubos de carbono (*CNT*) radialmente orientados em relação aos fios do substrato metálico. Considerando as imagens de *microscopia eletrônica de varredura* (*SEM* sigla do inglês, *Scanning Electron Microscope*) e os resultados obtidos nas Figuras 20 e 21, pode-se argumentar que esses nanofios de *CNT* têm um comprimento médio (L) de ~ 40µm e um raio (*r*) variando de 7 a 40nm. Uma análise adicional dessas imagens (*SEM* e *TEM* (sigla do inglês, *Transmission Electron Microscopy*)) foi realizada usando o *software Image-J* para avaliação das dimensões e características dos nanofios de *CNT*. Verificou-se que o valor médio do raio é de ~ 25nm, enquanto a distância média entre os nanofios é de ~ 50nm. Nesse sentido, obteve-se uma área superficial específica de ~ 72m²/g para o *scaffold* e concentração superficial de 1010 nanofios por cm². Estas análises de imagem revelam que o *scaffold* possui uma área superficial específica elevada, o que é consistente com os resultados experimentais obtidos usando o método *BET* (sigla do inglês, *Brunauer, Emmett*

and Teller), onde foi verificada uma área superficial específica de $56m^2g^{-1}$ (ver Figura 23). Esses resultados são consistentes com a natureza altamente porosa do material de *scaffold* observado nas imagens de *SEM* e *TEM*.

A Figura 3.2, mostra as imagens *TEM* obtidas para o *Scaffold*. Os *CNT* são caracterizados por uma estrutura de múltiplas paredes turbostrática que encapsula as partículas catalíticas usadas no processo de fabricação, de acordo com o método *CVD*. No entanto, vale ressaltar que não foi encontrada nenhuma partícula catalítica metálica fora das paredes dos *CNT*. Esses nanotubos possuem dezenas de paredes com espaçamentos interplanares de $0,32 \pm 0,02$ nm.



Figura 3.2 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura obtido do *scaffold* composto de *ROMWCNT* em diferentes magnificações. Fonte: adaptada de [11]

Conforme as análises de espectroscopia de energia dispersiva (*EDS* sigla do inglês, *Energy Dispersive Spectroscopy*) e emissão de fotoelétrons de raios X (*XPS* sigla do inglês, *X-ray Photoelectron Spectroscopy*), as partículas metálicas catalíticas presentes próximo às regiões de superfície do *scaffold*, são compostas majoritariamente de cromo (Cr), ferro (Fe) e níquel (Ni) conforme apresentado na Tabela 1. O conteúdo das partículas catalíticas, presentes no *scaffold*, varia de 3 a 5%, que são valores típicos encontrados para *MWCNT* preparados sobre um substrato metálico [30,31]. A fonte de Cr e Fe, encontrada no *scaffold*, é do próprio substrato metálico (ver Tabela 2). Portanto, as espécies Cr e Fe vieram do substrato a altas temperaturas (750°C) por um processo difusional. Essas partículas metálicas desempenham um papel fundamental no processo de crescimento de *ROMWCNT*.

 Tabela 3.1 - Resultados de EDS e XPS obtidos para o scaffold (ROMWCNT)

	EDS	XPS	
Elemento	% Atômica		
C 1s	94	87	
O 1s	2	8	
Cr 2p	2	3	
Fe 2p	1	1	
Ni 2p*	_	1	

A Tabela 3.2, mostra a composição química percentual dos elementos que compõe o suporte metálico AISI 304 L de acordo com as especificações fornecidas pelo fornecedor.

Tabela 3.2 - Composição química em % atômica do suporte AISI 304 L

Elemento	С	Mn	Si	Р	S	Cr	Ni	
% atômica	0.03	2	1	0.045	0.03	18	8	

A Figura 3.3, mostra as curvas isotermas de azoto de adsorção / dessorção, obtidas para o *scaffold*, bem como as análises de *BET* e *BJH* (sigla do inglês, *Barrett-Joyner-Halenda*). Como resultado, foi obtido uma área superficial específica de ~ $56m^2/g$. Este valor contrasta com o valor de ~ $72m^2/g$ obtido da análise de imagens *SEM*. A análise de distribuição do tamanho dos poros (diâmetro (d) médio dos poros) obtida da área superficial cumulativa, conforme Figura 3.3-(b), revela a presença de macroporos (d > 50nm), mesoporos (d = 2 a 50nm) e microporos (d < 2nm) na estrutura do *scaffold* [31]. Contudo, é importante mencionar que a maior contribuição para a área total da superfície é proveniente de mesoporos com um tamanho de poro entre 2 e 3nm. A curva isoterma de adsorção/dessorção de nitrogênio (N₂), é mostrada na Figura 3.3-(a).

Com base na classificação da União Internacional da Química Pura e Aplicada (*IUPAC* sigla do inglês, *International Union of Pure and Applied Chemistry*), a isoterma obtida para o *scaffold* apresenta o perfil tipo IV, e verifica-se uma região proeminente, onde a pressão relativa varia pouco enquanto o volume adsorvido aumenta. O perfil desta isoterma é identidade geométrica específica da estrutura porosa do *scaffold*. Sua posição determina o tamanho do poro característico do material e indica o volume do poro. Quanto menor a inclinação da curva, mais e melhor a homogeneidade da distribuição do tamanho dos poros [30].

Associado ao processo de condensação capilar, a curva de histerese na faixa de $0.5 \pm 1.0 \text{ P P}_0^{-1}$, possui classificação pela *IUPAC* como tipo H3, caracterizando o preenchimento completo dos mesoporos a pressões relativas inferiores a 1,0 P P_0^{-1}. O perfil da Figura 3.3-(a) é caracterizado principalmente por dois ramos assintóticos relativamente verticais em P P_0^{-1} = 1, que estão associados a uma agregação não rígida de partículas na forma de placas, dando origem aos poros em fendas, indicando uma boa área superficial para o *scaffold* [30].



Figura 3.3 - Análises *BET* e *BJH* provenientes das isotermas de adsorção / dessorção de N_2 nos poros obtidas pelo *scaffold*: (a) volume de N_2 adsorvido em função da pressão relativa e (b) área superficial cumulativa e distribuição de tamanho dos poros. Fonte: adaptada de [11].

3.3.1.2 Análise XPS para o scaffold ROMWCNT

O estudo de *XPS* foi conduzido para investigar como as partículas metálicas catalíticas são encontradas nas regiões próximas da superfície do *ROMWCNT*. A Figura 3.4 (a-f) mostra os espectros *XPS* e as curvas obtidas após o processo de desmembramento em picos componentes (deconvolução dos espectros).



Figura 3.4 - Espectros *XPS* de *ROMWCNT* suportados no substrato *AISI* de malha fina com foco em (a) Cr2p, (b) Fe2p, (c) Ni2p, (d) C1s, (e) O1s e (f) varredura de todos os elementos. Fonte: adaptada de [11]

A Figura 3.4-(a) confirma a presença de óxido de cromo (Cr₂O₃). De fato, o sinal *XPS* correspondente ao nível 2p evidencia a presença de Cr²⁺ (576,1eV para $2p_{3/2}$ e 586,5eV para $2p_{1/2}$) e Cr³⁺ (577,3eV para $2p_{3/2}$ e 588,1eV para $2p_{1/2}$) [32]. A Figura 3.4-(b) mostra o espectro

XPS referente ao elemento ferro decorrente do próprio aco inoxidável. O processo de deconvolução revelou bandas centradas em 710,5eV e 723,6eV, que são, provavelmente, relacionadas às espécies Fe₂O₃ e FeO, respectivamente [33,34]. A pequena quantidade de nanopartículas de Ni foi caracterizada pelo espectro ruidoso apresentado na Figura 3.4-(c), cuja deconvolução indica duas bandas em 853,6eV caracterizando por Ni²⁺ que, possivelmente. é uma divisão múltipla, referente ao óxido de níquel (NiO) e 858,9eV, indicativo de Ni (2p_{3/2}), proveniente da presença de níquel metálico (Ni⁰) [35]. Todas os metais presentes no substrato AISI foram encapsuladas no carbono nanoestruturado, durante o processo catalítico, envolvendo o crescimento de MWCNT, observados nas imagens de morfologia (ver Figuras 3.1 e 3.2). A Figura 3.4-(d) revela que o pico principal a 284,5eV pode ser atribuído à ligação C = C, evidenciando a presença simultânea de ligações sigma e π devido à estrutura do grafeno presente nos MWCNT. Essas descobertas no carbono, estão de acordo com os espectros Raman (ver discussão da Figura 3.5). O pico a 284,9eV está associado a ligações sigma, enquanto o pico a 294,6eV pode ser atribuído à transição π - π * [36,37]. As bandas correspondentes a energias de ligação mais altas, como 287,2, 289,6 e 291,8eV, correspondem à presença de oxigênio ligado ao carbono como por exemplo, C-O (287,2eV), C=C (289,6eV) e -COOH (291,8eV)). Além disso, a Figura 3.4-(e) mostra a deconvolução dos espectros de O1s. A banda centrada em 530,5eV pode ser atribuída ao grupo de superfície –C=O, enquanto a banda centrada em 531,9eV pode ser devido ao grupo funcional carboxila [38]. A análise XPS revelou uma quantidade de 8,1% de oxigénio presente no scaffold ROMWCNT. A Figura 3.4-(f) é uma varredura da amostra que visa identificar todos os elementos presentes de acordo com os níveis do núcleo 2p e 1s, para o número quântico principal (1/2) e número quântico do momento angular (3/2).

Vale ressaltar que a superfície do *scaffold ROMWCNT* é super-hidrofílico exibindo ângulo de contato com água de $\sim 0^{\circ}$. De acordo com a literatura [37], o ângulo de contato obtido pode ser atribuído à presença de grupos funcionais oxigenados hidrofílicos ligados à superfície do carbono, como visto no presente estudo *XPS*.

3.3.1.3 Análise Raman para o scaffold ROMWCNT

O espectro Raman obtido para o *scaffold* apresentou um perfil bem conhecido para materiais de grafite. Desta forma, é bem conhecido que o pico G corresponde ao modo de vibração estrutural definido na literatura como E_{2g} . Essa vibração ocorre na intersecção entre os

ramos dos fônons ópticos [39–41]. Para ocorrer variações no pico D, requer defeitos capazes de ativar o espalhamento Raman. O seu surgimento envolve um processo de ressonância dupla, em intervalos ao redor dos pontos K e K', na primeira zona de Brillouin [39-41]. O pico D' está relacionado a um processo de dupla ressonância *intravalley*, e requer defeitos em sua estrutura para promover sua ativação [39-41]. O pico G' é um harmônico da banda D, não requer defeitos para sua ativação, e está relacionado a um espalhamento de dupla ressonância intervalley [39-41]. A Figura 3.5 apresenta os espectros Raman, de primeira e segunda ordem, obtidos para o scaffold ROMWCNT, usando comprimentos de onda de excitação na faixa entre 325 e 785nm. De acordo com as descobertas experimentais mostradas na Figura 3.5, o pico G aparece em espectros Raman a ~ 1580cm⁻¹, e o pico D 'em ~ 1615cm⁻¹ para a linha de excitação de 514nm. O comportamento dispersivo não foi observado para o pico D', ou seja, não apresentou deslocamento do pico. No caso dos picos D e G', verificou-se uma taxa de dispersão de ~ 41 e ~ 78cm⁻¹eV⁻¹, respectivamente. Esse comportamento dispersivo é explicado pela teoria da dupla ressonância e uma anomalia de Kohn no ponto K [39–42]. A pequena banda em ~ 1480cm⁻¹ para os comprimentos de onda de excitação de 488, 514, 633 e 785nm pode ser atribuída aos grupos funcionais oxigenados que foram verificados no estudo XPS [43]. Esta faixa não demonstra nenhum comportamento dispersivo, mostrando uma largura à meia altura (FWHM sigla do inglês, *full width at half maximum*) constante de ~ 80cm⁻¹ para os comprimentos de onda de excitação na faixa de 488 a 633nm.



Figura 3.5 - Espectros Raman de primeira e segunda ordem obtidos para os *ROMWCNT* usando diferentes comprimentos de onda de excitação (325 a 785nm). Fonte: adaptada de [11]

As diferenças relativas entre as bandas D e G estão relacionadas com a quantidade de desordem nas redes de grafite, que são dadas pela quantidade de defeitos unidimensionais [44]. Dessa forma, como a análise Raman foi realizada para a caracterização do *ROMWCNT*, já era esperado alta quantidade de defeitos identificado pelas informações de intensidade de pico [44]. No entanto, a visão superior e lateral dos *MWCNT* pode demonstrar diferentes respostas no espalhamento Raman [45]. Sendo assim, é prudente fazer apenas considerações qualitativas sobre este arranjo geométrico específico de nanotubos de carbono (*ROMWCNT*). A Tabela 3.3, mostra a razão da intensidade das bandas de acordo com a energia de excitação.

	I _D /I _G	I _D '/I _G	I _D '/I _D	I _G '/I _G
785nm	2,17	0,84	0,39	0,43
633nm	1,28	0,68	0,53	1,01
514nm	0,65	0,22	0,34	0,73
488nm	0,44	0,11	0,26	0,69
325nm	0,07	N/A	N/A	0,04

Tabela 3.3 - Relação de intensidade das bandas Raman de acordo com o comprimento de onda de excitação.

A relação entre a intensidade da banda D e a intensidade da banda G (I_D / I_G) mostra uma forte dependência do comprimento de onda de excitação. Essa dependência é descrita e particularmente sensível à excitação do infravermelho [44,46–48]. Considerando a linearidade da dispersão de energia dos π -elétrons na vizinhança do ponto K, as condições para a dupla ressonância q (momento do fônon) aproximadamente a 2k, (momento eletrônico) e d (momento de defeito) aproximadamente a 2k explicam o mais forte espalhamento de dupla ressonância de excitações para comprimentos de onda mais longos (próximo ao ponto K) e para alta densidade de defeitos unidimensionais [41,46]. Assim, a forte dependência da relação I_D / I_G está relacionada às excitações e defeitos da radiação infravermelha (*IR* sigla do inglês, *Infra-Red*). Embora o mesmo comportamento tenha ocorrido para a relação I_D / I_G, sua dependência é menor que a observada para I_D / I_G.

Até onde sabemos, a dependência do comprimento de onda de excitação $I_{G'}/I_G e I_{D'}/I_D$ não é tão compreendida como é para I_D / I_G . Apesar disso, foi observado comportamento anômalo em relação à dependência energética de excitação das razões $I_{D'}/I_D e I_{G'}/I_G em 785$ nm. Como visto na Tabela 3.3, ambas as intensidades de razão diminuem, enquanto a razão I_D / I_G aumenta. No entanto, sabe-se que o pico G' também está relacionado ao empilhamento (estrutura) do grafeno [40,49] e, nesse caso, pode estar relacionado a outros tipos de defeitos, como impurezas [44,50].

Os diferentes estudos de caracterização "ex situ", extensivamente discutidos acima, indicam que *ROMWCNT* é um candidato promissor como eletrodo para dispositivos capacitores eletroquímicos baseados em materiais redox, como os óxidos metálicos e polímeros condutores.

3.3.2. Análise eletroquímica in situ do ROMWCNT (scaffold) utilizado como eletrodos simétricos em coin cell

3.3.2.1. Análises CV

A Figura 3.6-(a-b) apresentam as curvas voltamétricas obtidas para o *ROMWCNT* (*scaffold*), no intervalo da janela pseudocapacitiva, enquanto a Figura 3.6-(c-d) mostra a capacitância gravimétrica integral C e a densidade de Energia E em função da taxa de varredura v. A análise da Figura 3.6-(a-b) revela que uma janela potencial de 1,1V foi obtida usando uma solução eletrolítica aquosa 1M Li₂SO₄ na configuração simétrica da *coin cell*. Além disso, o perfil voltamétrico retangular característico, comumente encontrado para materiais de eletrodos capacitivos e pseudocapacitivos foi obtido no presente estudo.



Figura 3.6 - Voltametrias cíclicas (a-b) obtidas para o *ROMWCNT* (eletrodo) usando uma *coin cell* simétrica contendo uma solução de 1M Li₂SO₄. A capacitância gravimétrica integral (c) e a densidade de Energia (d) foram obtidas em função da taxa de varredura (ν). Fonte: adaptada de [11]

Como pode ser visto na Figura 3.6-(c-d), existe uma diminuição quase linear dos valores de *C* (ver equação (2.16)) e *E* (ver equação (2.5)) com o aumentar a taxa de varredura v. A Figura 3.6-(c) mostra que a capacitância específica integral diminuiu de ~ 1,4F/g (ν →0) para ~ 0,6F/g para uma taxa de varredura muito alta de 5V/s, que corresponde a uma frequência de 125 Hz, na análise de impedância. Consequentemente, a densidade de Energia diminuiu de ± 0,24Wh/kg para ± 0,10Wh/kg (aproximadamente 58%) quando a taxa de varredura foi aumentada até 5V/s. É importante notar que, em vários estudos voltamétricos similares relatados na literatura, a taxa de varredura cobre apenas uma faixa pequena (ca. ν < 1V/s).

Conforme pode ser visto na literatura [29], mesmo em casos teóricos de eletrodos planos, exibindo um valor *C* constante, ou seja, onde não existe uma capacitância distribuída dentro da estrutura do eletrodo poroso, é previsto por um decréscimo, tanto capacitivo quanto pseudocapacitivo da carga voltamétrica total q^* , em função da taxa de varredura v. Isso ocorre devido à existência de resistência ôhmica não compensada R_{Ω} em série com a capacitância da dupla camada elétrica (*EDLC*). De acordo com este modelo teórico simplificado, a carga q^* armazenada na interface eletrodo/solução, durante uma varredura linear da tensão na *coin cell* (ΔV), pode ser representada pela seguinte equação [29]:

$$q^* = C\Delta V - \nu C^2 R_{\Omega} \left[1 - \exp\left(\frac{-\Delta V}{\nu C R_{\Omega}}\right) \right]$$
(3.1)

A equação 3.1 revela uma dependência dos valores q^* com a taxa de varredura v e a resistência equivalente série ($R_{\Omega}=R_{ESR}$). Logo, do ponto de vista teórico, a diminuição dos valores q^* , em função de v e/ou R_{ESR} , é uma consequência natural da existência de resistência ôhmica não compensada, acoplada aos processos de descarga da dupla camada elétrica. De acordo com a equação 3.1, para valores baixos de R_{ESR} , o gráfico ($q^* x v$) é caracterizado por uma diminuição linear de q^* à medida que a taxa de varredura aumenta. Este comportamento foi evidenciado na Figura 3.6-(c) em termos da capacitância específica C cujos valores foram obtidos a partir de valores q^* . Em contrapartida, para valores moderados e altos de R_{ESR} , este mesmo gráfico seria caracterizado pela diminuição exponencial de C em função de v. A análise teórica acima é muito importante, pois a presença de um R_{ESR} não desprezível pode causar uma redução drástica na capacitância específica, levando a perdas ôhmicas indesejáveis em dispositivos de capacitores eletroquímicos.

O estudo de voltametria cíclica também foi utilizado para determinar as capacitâncias gravimétricas "diferenciais" (por exemplo, C_T , C_e e C_i) e o fator morfológico φ [29]. É importante mencionar que estas capacitâncias "diferenciais" estão intrinsecamente livres da influência do R_{ESR} .

A Figura 3.7 mostra o gráfico ($I \times v$) onde os valores de I foram medidos a 198mV (valor dentro da janela pseudocapacitiva).



Figura 3.7 - Corrente gravimétrica capacitiva *I* em função da taxa de varredura *v*. Condições: $\Delta E = 200$ mV. Fonte: adaptada de [11]

De acordo com estudos relatados na literatura [29,51], duas linhas retas foram obtidas na Figura 26. Os desníveis ($Cd = (\partial I / \partial v) v \times m^{-1}$) de ($I \times v$), referindo-se aos domínios de taxa de varredura baixa e alta, produziram os valores de 1,07F/g e 0.90F/g para C_T e C_e , respectivamente. Considerando que $C_i = C_T - C_e$ [29], obteve-se que $C_i = 0,17$ F/g. Logo, um valor de 0,16 foi obtido para o fator morfológico ($\varphi = C_i / C_T$). Portanto, apenas uma fração de 16% da área eletroquimicamente ativa está confinada às regiões da superfície interna do eletrodo poroso localizado abaixo das pontas dos *CNT*.

Uma vez que a magnitude da capacitância gravimétrica total é baixa (1,07 F/g), é possível concluir que a área de superfície eletroquimicamente ativa é destinada ao topo dos *CNT*,

ou seja, os processos de carga e descarga sob condições de potenciais não ocorrem na estrutura porosa principal do *scaffold* de malha fina de *ROMWCNT*.

Aumentando a densidade de corrente, como no caso das curvas *GCD*, a velocidade de varredura, como na voltametria cíclica, e a frequência, como na análise de impedância, desenvolve-se uma distribuição de potencial dentro da estrutura do eletrodo poroso. Além disso, a queda ôhmica limita o processo elétrico de carregamento de dupla camada elétrica às regiões internas do eletrodo. Como resultado, apenas as regiões da superfície externa são ativas, tendo como consequência uma pequena capacitância para o *scaffold*.

A análise da Figura 3.7 mostra que a primeira linha reta se estende até uma taxa de varredura de aproximadamente 200mV/s. Eletrodos contendo poros estreitos eletroquimicamente ativos e/ou fissuras profundas (Ver análise BET), geralmente exibem um desvio da linearidade em taxas de varredura baixas ~ 50mV/s [29,51]. Em taxas de varredura altas, o potencial de onda triangular (perturbação) pode penetrar apenas nas regiões da superfície externa da camada porosa / rugosa devido à exclusão das regiões da superfície interna da resposta eletroquímica. Um "processo de exclusão" mais drástico pode ser visto para os eletrodos porosos em frequências moderadas/altas quando uma perturbação sinusoidal é aplicada usando a técnica EIS. Neste caso, é geralmente verificada a presença de uma linha reta no plano de Nyquist (Z' x Z"), caracterizado pelo ângulo de fase de -45°, que é uma indicação do comportamento de superfície porosa (comportamento do eletrodo descrito por De Levie) [52]. Com essa análise é possível concluir que a capacitância total dos eletrodos porosos só pode ser obtida em frequências muito baixas (ca. f < 1Hz) [53]. Assim, pode-se esperar uma boa correspondência entre o valor de C_T (por exemplo, taxas de varredura muito baixas), obtido pela técnica de CV, e a pseudocapacitância (C_{ϕ}), obtida em frequências muito baixas usando a técnica EIS, como pode ser visto na secção seguinte.

3.3.2.2 Análises EIS

A Figura 3.8 apresenta os gráficos do plano complexo (a) e Bode (b) e o circuito equivalente (c), usado no procedimento de simulação usando o método *CNLS*. Para obter uma consistência interna com os demais experimentos eletroquímicos, os dados de *EIS* foram normalizados pela massa (Ω g), utilizando o conceito de impedância gravimétrica.



Figura 3.8 - Plano complexo de Nyquist (a) e Bode (b) e o circuito equivalente (c) usado no procedimento de simulação usando o método *CNLS*. Eletrólito: 1M Li₂SO₄. Fonte: adaptada de [11]

Como pode ser visto na Figura 3.8-(a), o plano complexo de *Nyquist* é caracterizado por uma linha quase vertical característica de eletrodos que exibem um forte comportamento capacitivo ou pseudocapacitivo [27,54]. Além disso, a inserção na Figura 3.8-(a) mostra claramente a existência de um semicírculo bem definido, localizado no domínio de alta frequência, que é frequentemente atribuído aos fenômenos pseudocapacitivos, associados à ocorrência de *RSFRs* juntamente com o processo *EDLC* [55]. A análise do gráfico de Bode, apresentado na Figura 3.8-(b), revela a existência de uma banda no domínio de alta frequência correspondente a uma constante de tempo ($t = R_{ct}C_{\phi}$), representando a pseudocapacitância de adsorção (C_{ϕ}), junto com a resistência de transferência de carga (R_{ct}). Uma boa simulação de dados de impedância foi obtida usando o modelo de circuito equivalente canônico apresentado na Figura 3.8-(c). É importante observar que o contato elétrico na interface do coletor e *ROMWCNT* não pode fazer uma constante de tempo para a faixa de frequência usada neste estudo (por exemplo, 100 kHz a 10 mHz). De fato, as constantes de tempo são muito baixas para o contato elétrico de materiais sólidos diferentes exibem praticamente a mesma (baixa) resistividade elétrica. Portanto, as constantes de tempo nesses casos podem ser esperadas somente no domínio da frequência para valores muito altos (ca. f > 1 GHz) [53].

Desta forma, o comportamento eletroquímico, no domínio da frequência do suporte de *ROMWCNT*, usado como eletrodo não apresenta uma resposta puramente capacitiva, como acontece no caso real de capacitores eletroquímicos de dupla camada elétrica. A ocorrência de *RSFRs* caracterizando um comportamento pseudocapacitivo, é comum para diferentes materiais de eletrodo de carbono [54,56–58]. A base teórica geral do comportamento de pseudocapacitância foi amplamente discutida por Conway et al. [6,59,60] e por Tilak et al. [61,62].

Uma pesquisa na literatura [54,63–66] revelou que, no caso específico de capacitores eletroquímicos, a interface eletrodo/eletrólito, pode ser descrita por diferentes modelos de circuitos equivalentes, incluindo aqueles denominados linhas de transmissão (LTs). Em suma, os últimos modelos mencionados (LT) consideram a influência da porosidade do eletrodo na resposta eletroquímica no domínio da frequência. Existe uma distribuição de resistências e capacitâncias em função da espessura da camada porosa [7,27,52], e as linhas de transmissão são comumente utilizadas nos casos específicos em que uma linha reta com ângulo de fase de -45° é observada no gráfico de Nyquist para frequências moderadas/altas.

De acordo com o modelo clássico proposto por De Levie [52], concebido para modelar eletrodos porosos consistindo em poros cilíndricos distribuídos uniformemente, os dados de impedância, em frequências moderadas/altas, excluem da resposta eletroquímica as regiões superficiais internas (poros em fenda). Isso ocorre devido à profundidade de penetração ser dependente da frequência poros, em outras palavras, da perturbação sinusoidal ($V(t) = V_0 \cdot sen$ (ωt)) nos poros. Em suma, em frequências baixas é possível penetrar mais a superfície do *ROMWCNT*, enquanto nas altas frequências é possível acessar somente os poros maiores ou rasos localizados na parte mais externa da superfície do *ROMWCNT* [67].

Como a existência (síntese) de poros, perfeitamente cilíndricos e uniformemente distribuídos, não ocorre em casos reais, do ponto de vista teórico, o modelo de De Levie é idealizado. A partir de considerações teóricas, a resposta da impedância depende fortemente da

geometria específica do poro e sua distribuição de tamanho [67,68]. Por conseguinte, devido à complexidade teórica, inerente à análise de eletrodos porosos reais, é utilizado elemento de fase constante (*CPE* sigla do inglês, *Constant Phase Element*) para simular a resposta de impedância no domínio da frequência para diversos sistemas eletroquímicos [69,70].

Como pode ser visto nas Figuras 3.8-(a-b), o *scaffold ROMWCNT* não apresenta um comportamento de impedância que seja compatível com as previsões dos modelos de De Levie ou LTs. Assim sendo, um modelo de circuito equivalente foi utilizado no presente estudo para simular dados de impedância. É importante lembrar que, quando um ou mais tipo de circuito equivalente consegue simular a mesma resposta de impedância no domínio da frequência, as análises experimentais realizadas pelo método *CNLS* deve priorizar o modelo de circuito equivalente, contendo um número reduzido de elementos (parâmetros ajustáveis) [53,69]. Nesse sentido, este estudo verificou que os dados de *EIS* foram adequadamente representados pelo modelo de circuito canônico proposto por Tilak et al. [61] (ver Figura 8 (c)), em que os capacitores associados em paralelo foram substituídos por *CPEs* [$Z_{CPE} = 1 / (Y(j\omega)^n)$], onde $0 \le n \le 1$). O uso do CPE conforme mencionado anteriormente, leva em consideração o fenômeno da dispersão de frequência causada pela não homogeneidade da superfície do eletrodo em nível atômico e/ou adsorção de ânions do eletrólito [53,71,72].

Tilak et al., em seus estudos, propuseram modelos teóricos para representar o comportamento de impedância na presença de pseudocapacitância para eletrodos planos e porosos na ausência de processos de difusão semi-infinitos (comportamento de *Warburg*) [61], ou finitos (reflexivos (FSW)) ou transmissivos (eletrodos (FLW)). Dessa forma, para eletrodos quase planos exibindo reações (*RSFRs*), a admitância generalizada (Y), para o sistema eletroquímico pode ser representada pela equação 3.2 [61]:

$$Y = \frac{1}{Z} = \frac{\Delta \tilde{I}}{\Delta \tilde{V}} = j\omega C_{\rm dl} + \frac{j\omega C_{\phi}}{j\omega R_{\rm ct} + 1}$$
(3.2)

A análise teórica da equação 3.2 mostra que a capacitância da dupla camada elétrica C_{dl} deve aparecer no circuito equivalente em paralelo com a impedância faradaica (*RSFRs*) associada em série da resistência de transferência de carga R_{ct} e a pseudocapacitância C_{ϕ} , conforme ilustrado na Figura 3.8-(c). Neste caso particular, quando $C_{dl} \ll C_{\phi}$, o gráfico de Nyquist deve ser caracterizado por um semicírculo observado em frequências altas/moderadas

seguidas de uma reta vertical observada em baixas frequências caracterizado pelo comportamento capacitivo.

Apesar da morfologia não compacta da superfície apresentada pelo *scaffold ROMWCNT*, verificou-se que os resultados da análise *EIS* são característicos de um eletrodo quase plano e, portanto, o conhecido comportamento poroso verificado para alguns eletrodos pode ser excluída neste caso particular.

A Tabela 3.4 mostra os valores individuais da contribuição de cada parâmetro (elemento passivo) que constitui o circuito equivalente série obtidos a partir do procedimento de simulação (método *CNLS*).

Elemento	Valor	Erro
Resr	21 mΩ g	2,0%
Rct	31 mΩ g	2,0%
Yedl	1,56 mF s ^{$n-1$} g ^{-1} ($n = 0.92$)	4,5%
Yø	1,23 F s ^{$n-1$} g ^{-1} ($n = 0,94$)	1,0%

Tabela 3.4: Parâmetros de circuito obtidos usando a simulação CNLS.

Como pode ser visto na tabela acima, obteve-se uma resistência equivalente série baixa ($R_{ESR} = 21 \text{m}\Omega \text{g}$), o que é consistente com o uso da célula de moeda CR2032 bem projetada. Como esperado para eletrodos sólidos, não fortemente influenciados pela morfologia da superfície, verificou-se que os expoentes (n) dos *CPEs*, que caracterizam o fenômeno de dispersão de frequência, relatam valores correspondentes a um comportamento altamente capacitivo (n \geq 0,92). A análise dos parâmetros obtidos para o *CPE_{edl}*, representando a capacitância da dupla camada elétrica, revelou que Y_{edl} = 1,56 mF sⁿ⁻¹ g⁻¹ com n = 0,92. Este valor está de acordo com os relatos citados anteriormente das literaturas referentes a *CNT* e outros tipos de materiais de carbono [54,56]. Além disso, verificou-se que a pseudocapacitância $C \oslash$, representada por *CPE*, exibiu um forte comportamento pseudocapacitivo, caracterizado por Y \bigotimes = 1,23 F sⁿ⁻¹ g⁻¹ com n = 0,94. Um valor muito baixo de 31 m Ω g foi obtido para R_{ct} , o que está de acordo com a presença de *RSFRs* altamente reversíveis. De fato, este valor é bastante baixo quando comparado aos valores obtidos para as reações redox de transferência de carga de esfera externa [73]. Esta alta capacidade de reversibilidade também condiz com o estudo de voltametria cíclica (ver Figura 3.6), que mostra um típico perfil voltamétrico retangular caracterizando um processo combinado capacitivo/pseudocapacitivo reversível, ou seja, q^* anódico = q^* catódico [54,74].

A comparação relativa entre os valores de *CPE* revela que $Y_{\emptyset} = 786Y_{edl}$, ou seja, o processo de armazenamento de carga na interface eletrodo/eletrólito é dominado pelo processo pseudocapacitivo. Considerando que $C_{total} = C_{edl} + C_{\emptyset}$ para o modelo de circuito canônico [7], no presente estudo, em virtude do uso de *CPEs*, temos que $Y_{total} = Y_{edl} + Y_{\emptyset} = 1,23Fs^{n-1} g^{-1}$. O cálculo aproximado mostra que o valor de Y_{total} corresponde à capacitância gravimétrica de ~ 1,23F/g. Esta capacitância gravimétrica está de acordo com a capacitância diferencial C_T de 1,07F/g, obtida pela técnica *CV*. Além disso, estas capacitâncias são apenas ligeiramente superiores às de 1,18 e 1,13F/g, obtidas a partir das curvas de descarga, uma vez que a corrente gravimétrica aplicada variou de 0,13 para 1,99A/g.

A predominância do comportamento pseudocapacitivo condiz com os resultados obtidos nas análises Raman e *XPS* (ver Figuras 3.4 e 3.5), verificou-se a presença de grupos funcionais oxigenados à superfície dos *ROMWCNT*. Esses grupos funcionais estão geralmente envolvidos em processos redox de superfície, dando origem ao fenômeno de pseudocapacitância em vários tipos de materiais que utilizam eletrodo de carbono [54,56–58].

Todas as abordagens revelam uma capacitância gravimétrica baixa (0,91 - 1,23F/g) para o *scaffold ROMWCNT*, quando comparada a outros tipos de materiais de carbono [6,7]. Os dados de *EIS* indicam que as áreas de superfície, eletroquimicamente ativas do *scaffold*, são confinadas principalmente na superfície do *ROMWCNT*. Logo, apenas as regiões de superfície externa do suporte presentes nas pontas dos *CNT*, são eletroquimicamente ativas. Uma possível explicação para esse comportamento anômalo pode ser atribuída à pequena distância entre os nanofios (~ 50nm), que pode favorecer uma distribuição potencial acompanhada de queda ôhmica acentuada dentro da estrutura porosa do *scaffold*. Como consequência, os processos de carga e descarga da *EDLC* estão fortemente ligados às regiões da superfície externa dos *ROMWCNT*.

3.3.2.3 Análises GCD

A Figura 3.9 mostra dados eletroquímicos extraídos da *coin cell* simétrica, montada com dois eletrodos *scaffold ROMWCNT* de malha fina *AISI* 304L. A Figura 3.9-(a), mostra que

as curvas de descarga são lineares, indicando a ausência e/ou parcela insignificante da capacitância distribuída. Em princípio, esses resultados suportam a proposta de que, apenas as regiões da superfície externa do *scaffold*, são eletroquimicamente ativas. As capacitâncias gravimétricas obtidas no presente estudo variaram entre 1,18 a 1,13F/g à medida que a corrente gravimétrica aplicada aumentava de 0,13 a 1,99A/g. De modo geral, podemos concluir esses valores estão de acordo com os obtidos usando as técnicas *CV* e *EIS*.

A Figura 3.9-(b) revela uma alta estabilidade química dos *scaffolds ROMWCNT* durante um processo longo de carga e descarga (aproximadamente 100 mil ciclos), realizado a 1,99A/g. A capacitância gravimétrica de 1,13F/g obtida neste estudo apresentou uma perda pequena de capacitância (equivalente a ~ 0,5%), que foi verificada após ~ 100 mil ciclos de carga e descarga. Além disso, após 100 mil ciclos, foi verificada uma eficiência alta para o capacitor eletroquímico (por exemplo, $\eta \ge 97\%$), que foi calculado pela equação 2.17. Esse valor é consistente com alta reversibilidade dos processos envolvidos.

Considerando os valores de capacitância gravimétrica (normalizados pela massa dos 2 eletrodos da *coin cell*), obtidos a partir das curvas de descarga, e usando as equações 2.5, 2.6 e 2.16, o gráfico de Ragone apresentado na Figura 3.9-(c) foi obtido. Como pode ser visto, os dados no gráfico Ragone contrastam com os capacitores convencionais, capacitores eletroquímicos e baterias [6,7]. Pode-se observar que, no caso das condições experimentais adotadas neste trabalho, a atual *coin cell* simétrica, montada utilizando o *scaffold ROMWCNT* como eletrodo, se encaixa na categoria de dispositivos *EDLC*, exibindo densidade de Potência de até 1083W/kg e densidade de Energia de até 0,19Wh/kg. Em geral, os valores obtidos para as densitidades gravimétricas de capacitância, Energia e Potência são consistentes com os esperados para materiais de eletrodo altamente estáveis.

Sendo assim, pode-se inferir que o presente *scaffold*, pode ser um material promissor para outras aplicações envolvendo a fabricação de novos capacitores eletroquímicos, onde o material de carbono nanoestruturado é usado para adaptar as propriedades pseudocapacitivas de diferentes compostos redox, ou seja, eletrodos contendo polímeros e óxidos metálicos condutores.



Figura 3.9 - Dados eletroquímicos obtidos para o *scaffold ROMWCNT* de malha fina *AISI* usados como eletrodos em uma *coin cell* simétrica: (a) curvas de descarga do capacitor; (b) retenção de capacidade em função do número do ciclo, e (c) Gráfico de Ragone. A inserção da Figura 28-(b) mostra as curvas cronopotencimétricas dos últimos ciclos da análise de ciclabilidade. Eletrólito: 1M Li₂SO₄. Fonte: adaptada de [11]

3.4 Conclusão

Este capítulo apresentou resultados interessantes relacionados com às propriedades de superfície e eletroquímica, exibidas pelo *scaffold* composto de nanotubos de carbono de paredes múltiplas e radialmente orientado, suportados em um substrato de malha fina de aço inoxidável 304L. O material do *scaffold* mostrou uma área superficial específica elevada de ~ 56 m²/g. Análises de Raman, *XPS* e *TEM* revelaram que o *scaffold* é composto de uma fase de carbono nanocristalina, com uma superfície rica em grupos funcionais oxigenados. Os resultados
eletroquímicos, obtidos por meio de diferentes técnicas, revelaram que o suporte apresenta características excelentes e bem conhecidas associadas a *MWCNT*, como grande janela de potencial, excelente condutividade e estabilidade química. O estudo de impedância eletroquímica mostrou que o *scaffold*, se comporta de forma semelhante a um eletrodo quase de superfície plana no domínio da frequência. Verificou-se também uma forte contribuição das reações faradaicas reversíveis de superfície de estado sólido (*RSFRs*) para as capacitâncias gravimétricas totais. O fator morfológico φ revelou que apenas 16% da Energia armazenada na dupla camada elétrica está confinada nas regiões superficiais internas do *scaffold*. Dependendo da abordagem experimental, a *coin cell* simétrica exibia capacitâncias gravimétricas na faixa de 0,91 a 1,23F/g. A *coin cell* simétrica usando o *scaffold* de carbono como eletrodos foi caracterizada por baixa resistência equivalente série, *RSFRs* estáveis e rápidos durante um experimento de carga e descarga galvanostática de longa durabilidade. A análise do gráfico de Ragone mostrou que a *coin cell* exibe densidades de Potência e Energia de até 1,083W/kg e 0,19Wh/kg, respectivamente.

Todos estes resultados encorajam desenvolvimentos futuros. usando o composto de malha fina com *scaffold ROMWCNT*, uma vez que o uso de *scaffold* nanoestruturados, altamente estáveis e bem desenhados, é bastante promissor para o desenvolvimento de novos capacitores eletroquímicos. Esse material *scaffold* suporta muito bem os materiais eletroativos redox, de forma a exemplificar, os polímeros condutores (PPY e PANI) e óxidos metálicos condutores (NiO, Co₃O₄, NiCo₂O₄ e MnO₂). Esses podem ser utilizados para adaptar as propriedades intrínsecas do sistema de armazenamento de Energia, de forma a elevar drasticamente a capacidade de armazenamento de Energia.

O capítulo seguinte apresentará a importância da decoração de eletrodos altamente estáveis quimicamente (especificamente dos *scaffolds ROMWCNT*) com óxidos metálicos para o aumento da capacidade de armazenamento de Energia dentro do dispositivo em formato *coin cell*. As propriedades do *scaffold* foram combinados com nanoestruturas de óxido de níquel. Esse novo material foi intensamente caracterizado e discutido nas secções seguintes.

Capítulo 4

4. Nanotubos de carbono de múltiplas camadas decorados com nanopartículas de óxido de níquel e sua aplicação como eletrodos de capacitores eletroquímicos de dupla camada elétrica

4.1. Introdução

De acordo com a literatura [6,7], ganhos importantes na capacitância específica e potência específica podem ser obtidos através de eletrodos de materiais compósitos à base de carbono. De fato, enquanto apenas a capacitância específica moderada de ~150F/g pode ser obtida utilizando nanotubos de carbono de paredes múltiplas (*MWCNT*) e eletrólitos aquosos [75], o uso de óxidos metálicos condutores (e.g., MnO₂, RuO₂, NiO, etc.) suportados sobre em uma estrutura de *CNT*, pode produzir capacitância específica superior a 1000F/g (e.g., NiCo₂O₄) [76–78]. O comportamento eletroquímico de óxidos contendo metais de transição é sempre pseudocapacitivo, pois a oxirredução dos metais ativos constitui uma reação faradaica reversível de superfície acompanhada pela injeção/ejeção de prótons hidratados [79,80].

Vários estudos mostraram que o uso de materiais à base de carbono com alta área superficial devido à existência majoritária de microporos (diâmetro < 1nm) não é adequado para os capacitores eletroquímicos. Neste caso, o eletrólito não consegue penetrar nos poros para formar a dupla camada elétrica, a qual a Energia é eletrostaticamente armazenada [81–83]. Neste sentido, o uso de um suporte de *CNT*, contendo poros com dimensões apropriadas (raio e comprimento adequado a um determinado íon solvatado) é muito atraente para a fabricação de novos eletrodos compósitos. De fato, a sua nanoarquitetura intrínseca facilita fortemente o processo de decoração com materiais como óxidos puros ou mistos e polímeros condutores, resultando numa morfologia da superfície com características melhoradas para o processo de armazenagem de carga [84,85]. Vários estudos [77,86,87] mostraram que ganhos significativos

de desempenho em capacitores eletroquímicos podem ser alcançados através de materiais compósitos à base de carbono, e em vários destes a superfície de *CNT* é modificada usando óxidos metálicos [88–91].

Outra questão importante, em se tratando de capacitores eletroquímicos, é o desenvolvimento de materiais de eletrodos que exibam uma tensão de trabalho superior à eletrólise da água ($\Delta V > 1,23V$), permitindo assim, mesmo em meios aquosos, uma capacitância específica *C* e Energia *E* superiores, uma vez que a Energia armazenada nestes dispositivos depende do quadrado da janela de potencial [29], de acordo com a relação $E=0,5C(\Delta V)^2$.

Das considerações acima, a síntese de nanopartículas de óxido de níquel (NiO) suportados sobre uma estrutura de nanotubos de carbono de paredes múltiplas orientadas, pode resultar em promissores materiais de eletrodos para capacitores eletroquímicos. Com base nessas considerações, este capítulo apresenta o estudo de eletrodos para capacitores eletroquímicos composto de nanopartículas de óxido de níquel (NiO), suportadas sobre nanotubos de carbono de múltiplas camadas orientados radialmente (ROMWCNT). Foi utilizado uma malha fina de aço inoxidável como suporte (AISI: CNT-NiO). O suporte de CNT é composto por uma estrutura de múltiplas camadas com um espaçamento interplanar de 0,32 ± 0,02nm e um diâmetro de ~20-100nm. As nanopartículas de NiO exibiram um diâmetro de ~2-7nm. Os dados de raios X confirmaram a presença de NiO no suporte de CNT. Uma janela pseudocapacitiva de 2V foi obtida utilizando uma solução aquosa 1M de Li₂SO₄. A principal contribuição para a pseudocapacitância deve-se à presença de reações faradaicas de superfície reversíveis envolvendo o par redox Ni (II)/Ni (III). Obtivemos uma altíssima capacitância específica de ~ 1200F/g a 5A/g, através de curvas de descarga galvanostática, para o eletrodo AISI: CNT-NiO. A Potência específica P e a Energia E determinadas pela técnica CV apresentaram valores de \sim 140Wh/kg e ~ 9W/kg⁻ respectivamente, ambas a 0.02V/s. Uma capacitância específica de ~ 1028F/g foi obtida nesta taxa de varredura e mesmo após 40.000 ciclos, o dispositivo permaneceu estável, com uma eficiência η de ~ 99. Atribuímos esse resultado à estabilidade eletroquímica do carbono e ao fato de os CNT serem ótimos coletores de dreno de corrente. A análise do fator morfológico φ mostrou que 19% da área de superfície eletroquimicamente ativa está confinada às regiões superficiais internas da camada ativa nanoestruturada porosa. Um valor de 0,15m Ω g foi obtido para a resistência equivalente série R_{ESR} . Ao final, tivemos novos insights sobre o que significa potencial negativo e voltagem em capacitores eletroquímicos simétricos. Além disso, resultados interessantes sobre a natureza porosa dos eletrodos foram elucidados utilizando técnicas de impedância eletroquímica (EIS).

4.2. Secção experimental

4.2.1. Síntese dos MWCNT suportados em AISI 304L

Os *MWCNTs*, radialmente orientados, foram sintetizados sobre um substrato de malha fina AISI 304L M100 (diâmetro do fio de malha de 0,1mm e tamanho de poro de malha de 0,15 x 0,15mm), utilizando um forno *CVD*. O processo de crescimento desses materiais segue o mesmo procedimento descrito no capítulo 3 (ver secção 3.2.1).

4.2.1. Síntese de nanopartículas de NiO suportados em AISI:CNT (mesmo que ROMWCNT)

Os suporte de nanotubos de carbono foram imersos em uma solução de etanol 0,1M Ni(NO₃)₂ por 48h. Em seguida, os eletrodos AISI:CNT foram aquecidos a 100°C para vaporizar o etanol e então recozidos em atmosfera ambiente a 350°C por 1h e resfriado por 24h. Através deste processo, produzimos nanopartículas de NiO nos suportes de AISI:CNT. De agora em diante denominado eletrodo AISI:CNT-NiO. A massa do material ativo por eletrodo é 0.1mg, medida em balança analítica (*Radwag* MYA 11.4Y).

4.3 Resultados e discussões

4.3.1 Caracterização ex situ do material scaffold composto por ROMWCNT 4.3.1.1 Morfologia (SEM, TEM)

A Figura 4.1 mostra os dados de SEM obtidos para as amostras de nanotubos de carbono decorados com óxido de níquel (AISI: CNT-NiO).



Figura 4.1 - Dados *SEM* das amostras (a-c) AISI: CNT e (d-f) AISI: CNT-NiO. Fonte: adaptado de [9]

A partir das imagens de *SEM*, podemos observar na Figura 4.1-(a-c) os nanotubos de carbono revestindo a malha fina de aço inoxidável e os nanotubos de carbono com sua morfologia após a decoração com as nanopartículas de NiO na Figura 4.1-(d-f). A Figura 4.1-(b & c) evidencia os nanotubos altamente compactados, que são radialmente orientados em relação aos fios de malha. A Figura 4.1-(d & e) mostra que após o processo de imersão em solução de nitrato de níquel em etanol, os *CNT* tenderam a ficar juntos, formando estruturas semelhantes a uma esponja. Observamos comportamento similar em outros trabalhos [38,92,93]. Esse fenômeno acontece porque os *CNT* são mantidos juntos por forças de contato como as forças de Van der Waals. Um agrupamento de nanopartículas de NiO nas pontas dos *CNT* pode ser visto na Figura 4.1-(f), essas partículas são bem distribuídas em torno dos *CNT*. Buscando imagens de maior resolução e melhor compreensão e visualização da distribuição de partículas de NiO nos *CNT*, realizamos medições *TEM*.

A Figura 4.2 compara os dados de *TEM* (a & b) dos *MWCNT* como crescidos e (c-h) dos *MWCNT* decorados com nanopartículas de NiO. Na Figura 4.2-(a & b), os *CNT* demostram ter uma estrutura turbostrática de múltiplas camadas (i.e., os planos basais não são perfeitamente alinhados radialmente), que encapsula as partículas catalíticas. Não foi encontrada nenhuma

partícula catalítica metálica fora das paredes/camadas dos *CNT*. Esses nanotubos têm algumas dezenas de paredes com um espaçamento interplanar de $0,32 \pm 0,02$ nm. O diâmetro externo dos nanotubos varia de 20 a 100nm. A Figura 4.2-(c-h) revela que os *MWCNT* foram decorados com nanopartículas de NiO quase esféricas de diâmetro variando entre 2 a 7nm. Essas partículas estavam razoavelmente bem distribuídas nas superfícies de carbono, como pode ser visto na Figura 4.2-(e, g & h), mas também aparecem como um grupo aglomerado, como pode ser observado na Figura 4.2-(f). Resultados semelhantes foram vistos nas análises *SEM*, porém, com resolução e ampliação menores.



Figura 4.2 - Imagens de *TEM* (a & b) como crescido *MWCNT* e (c-h) *MWCNT* decorado NiO. Fonte: adaptado de [9]

3.3.1.2. Análises de espectroscopia Raman e XPS

A Figura 4.3 apresenta os espectros Raman das amostras de AISI:CNT e AISI:CNT-NiO, coletados através dos comprimentos de onda de laser de excitação 488 e 514nm. Para o desmembramento em picos componentes (deconvolução) dos espectros de MWCNT, utilizamos os picos característicos D, G, D' para a primeira ordem (até ~ 1800cm⁻¹) e os picos 2D e D+G para a segunda ordem (entre ~ 2500 a 3200cm⁻¹). A origem e o comportamento dispersivo dos espectros de MWCNT foram discutidos em detalhes em outros trabalhos [44,46]. Para a completa decomposição dos picos dos espectros, foram aplicados seis picos nas amostras AISI:CNT-NiO, os quais estão relacionados com: o modo de vibração TO e LO de um-fônon (1F), os modos 2TO, TO + LO e 2LO de dois-fônos (2F) e a excitações de dois magnos (2M) de nanopartículas cúbicas antiferromagnéticas de NiO [94]. Como apresentado em outros trabalhos [94], o NiO antiferromagnético rico em defeitos tem um forte espalhamento do fônon 1F quando comparado ao NiO de cristal único, e nenhum espalhamento Raman de primeira ordem é esperado para a fase paramagnética de NiO [94]. Nós nos referimos a 1F, 2F e 2M como um-fônon, dois-fônon e dois-magnos, respectivamente. 1F é centralizado em ~550cm⁻¹ e corresponde aos modos TO e LO. As três indicações de 2F correspondentes aos modos 2TO estão localizadas em ~740cm⁻¹, enquanto os modos TO+LO estão centralizados em ~892cm⁻¹ e os modos 2LO estão centralizados em ~1100cm⁻¹. O espalhamento dos magnos 2M é altamente dispersivo, variando sua posição de pico de 1383 a 1461cm⁻¹, para as linhas de laser de excitação de 488 e 514nm, respectivamente.



Figura 4.3 - Espectros Raman de primeira ordem das amostras (a) como crescidas de AISI: CNT e (b) AISI: CNT-NiO obtidas pela aplicação de comprimentos de 488 e 514nm. Fonte: adaptado de [9]



Figura 4.4 - Espectros *XPS* das amostras de AISI: CNT (esquerda) e AISI: CNT-NiO (direita) dos elementos C1s (a & d), O1s (b & e) e Ni2p (c & f). Fonte: adaptado de [9]

Espectros *XPS* de AISI:CNT e AISI:CNT-NiO são comparados na Figura 4.4, onde apresentam as regiões C1s, O1s e Ni2p onde os ajustes foram realizados através de curvas Gaussianas e Lorentzianas. A Figura 4.4 revela que o pico principal em 284,5 ± 0,1eV, pode ser atribuído à ligação C = C, evidenciando a presença simultânea de ligações sigma e π , devido à estrutura do grafeno presente nos MWCNT [38]. Estas descobertas experimentais estão de acordo com os espectros Raman (ver Figura 4.3). O pico em 284,9 ± 0,1eV está associado a ligações sigma, enquanto o pico em 294,6 \pm 0,1eV pode ser atribuído à transição π - π * [95]. As bandas correspondentes a energias de ligação mais altas, como 287,2 \pm 0,1, 289,6 \pm 0,1 e 291,8 \pm 0,1eV, correspondem à presença de oxigênio ligado ao carbono (e.g., C–O (287,2 \pm 0,1eV), C=C (289,6 \pm 0,1eV) e –COOH (291,8 \pm 0,1eV)) [37,96]. A região C1s, mostrado na Figura 4.4, indica pequenas alterações na estrutura do carbono devido à presença de nanopartículas de NiO.

Por outro lado, as análises de *XPS* revelaram um aumento considerável no teor de oxigênio de 2,4 a 7,0% após a decoração de *MWCNT* com nanopartículas de NiO. Para identificar a ligação ao oxigênio, os espectros de *XPS* das regiões O1s e Ni2p foram coletados e analisados. Na região O1s, os espectros foram separados em duas bandas, uma centrada em 530,5eV e atribuída ao grupo de superfície -C=O e outra em 531,9eV, atribuída ao grupo funcional carboxila [37]. Uma diferença considerável na formação de grupos funcionais carboxílicos foi observada devido ao processo de recozimento utilizado para obtenção de nanopartículas de NiO a 350°C (na presença de oxigênio), o qual favoreceu a formação de ligações oxigênio-carbono. Vale ressaltar que a superfície das amostras AISI:CNT e AISI:CNT-NiO são super-hidrofílicas exibindo ângulo de contato com água de ~0°. De acordo com a literatura [30], esse ângulo de contato pode ser atribuído à presença de grupos funcionais oxigenados hidrofílicos ligados à superfície do carbono, como de fato foi verificado no estudo *XPS*.

A Figura 4.4 também apresenta os espectros de Ni2p para AISI:CNT e AISI:CNT-NiO. As nanopartículas de Ni, encapsuladas nos *MWCNT*, mostra um espectro de *XPS* ruidoso, que nós decompomos em duas bandas localizadas em 853,6eV (e.g., Ni²⁺ é provavelmente uma divisão múltipla referente ao NiO) e 858,9eV (e.g., o sinal referente ao Ni(2p_{3/2}), ambas indicando a presença de níquel metálico (Ni⁰) [97]. Todas estas espécies metálicas, também presentes no substrato *AISI*, foram encapsuladas no carbono nanoestruturado durante o processo catalítico envolvendo o crescimento de *MWCNT* (ver Figuras 4.1 e 4.2). O espectro na Figura 4.4-(f) foi ajustado como dois *Multiplet-splits* (M) e dois satélites (S), os quais atribuímos ao NiO e Ni metálico. *Multiplet-splits* do Ni2p_{3/2} com picos principais em 854eV e 855,8eV, e dois satélites, sendo um em 861,3eV relacionado ao Ni2p_{3/2} e outro em 879,2eV pertencente ao Ni2p_{1/2}, também foram observados [98].

3.3.1.3. Análise XRD

A Figura 4.5 mostra os padrões de *XRD* obtidos para a amostra AISI:CNT-NiO. A análise de *XRD* foi realizada para investigar o NiO formado durante o processo de recozimento a 350°C na presença de oxigênio.



Figura 4.5 - Padrões de XRD para a amostra AISI: CNT-NiO. Fonte: adaptado de [9]

Na Figura 4.5, os picos a $33,2^{\circ}$, $38,5^{\circ}$, $55,6^{\circ}$, $66,3^{\circ}$ e $69,7^{\circ}$ foram atribuídos ao NiO do sistema cristalino cúbico, e ao grupo espacial Fm-3m, de acordo com os planos-*hkl* (1 1 1), (2 0 0), (2 2 0), (3 1 1) e (2 2 2) [99] conforme PDF# 00-071-1179. Os picos correspondentes ao substrato, malha fina de aço inoxidável, foram identificados a $38,7^{\circ}$, $39,6^{\circ}$ e $44,9^{\circ}$, de acordo com o padrão de difração obtido para o substrato de malha de aço inoxidável. O pico observado em $23,1^{\circ}$ confirma a existência de estruturas semelhantes ao grafite, conforme PDF# 00-058-1638.

4.3.2 Análise eletroquímica in situ do AISI:CNT-NiO utilizado como eletrodos simétricos em coin cell

4.3.2.1 Aplicação de potenciais negativos e curvas de voltametria cíclica

Em princípio, um critério importante para a tomada de curvas voltamétricas, em um determinado eletrólito (por exemplo, eletrólito aquoso) usando um potenciostato é a escolha de uma janela de tensão adequada, a qual o eletrólito presente na célula não sofra eletrólise e os eletrodos (e.g., AISI:CNT-NiO) sejam estáveis, com perfis voltamétricos quase retangulares e simétricos. Desta forma, para destacar alguns detalhes importantes envolvendo o uso de tensões negativas, alguns estudos foram realizados neste trabalho para investigar a estabilidade do eletrólito e a simetria das curvas de voltametria cíclica quando tensões negativas são utilizadas. Por simplicidade, estudos preliminares foram realizados em uma solução de 1M H_2SO_4 usando, como eletrodos, duas barras de grafite idênticas, previamente tratadas por 6h em uma solução de HNO₃ 50% (ν/ν) para remover impurezas.

A Figura 4.6-(a) mostra os *CVs* obtidos com taxa de varredura de 100mV/s na janela de potencial pseudocapacitiva de dois eletrodos de grafite idênticos, através de uma célula convencional de três eletrodos (e.g., ET, ER e CE) (linha vermelha) e através de uma célula de dois eletrodos (e.g., ET e ER=CE) (linha preta).



Figura 4.6 - Curvas voltamétricas retiradas de eletrodos de grafite simétricos utilizando uma célula eletroquímica contendo dois eletrodos (ET e CE = ER) e três (ET, CE e ER). Condições: (a) dados obtidos na região pseudocapacitiva e (b) dados obtidos na presença de separação da água. Eletrólito: 1M H₂SO₄. Eletrodo de referência utilizado na célula de três eletrodos: eletrodo de calomelano saturado (SCE). Taxa de varredura: 100mV/s. Fonte: adaptado de [9]

Conforme mostra a Figura 4.6, em ambos os casos, a janela de voltagem (tensão) pseudocapacitiva pode ser consideravelmente aumentada, usando voltagens negativas, enquanto o perfil voltamétrico retangular simétrico característico foi preservado, ou seja, o uso de voltagens negativas não causou distorções nas curvas voltamétricas e/ou descontinuidades em $V_{cell} = 0$ (veja as discussões seguintes para detalhes). Foi verificado que uma larga janela de tensão ± 2,5V foi obtida para os eletrodos de grafite, através da configuração de dois eletrodos, ou seja, neste caso, os eletrodos se comportam como se fossem dois capacitores idênticos, conectados em série, duplicando assim o Voltagem. Para verificar os valores limite das voltagens catódicas e anódicas, onde ocorrem reações de evolução do hidrogênio (RDH) e do oxigênio (RDO), respectivamente, foram tomadas curvas de polarização cobrindo grandes intervalos de tensão, potenciais de ~ -3.5 a 3,5V (configuração de dois eletrodos) e ~ -1 a 2V (configuração de três eletrodos), respectivamente. Além disso, em ambos os casos, a janela de tensão onde o eletrólito é estável (i.e., há ausência de eletrólise) foi identificada, quando do uso de tensões negativas, e distorções anômalas não foram verificadas para os ramos Faradaico catódico e anódico, durante a intensa evolução de gás. Em princípio, esses dados experimentais obtidos com eletrodos de grafite, indicam a ausência de restrições para o estudo de novos materiais de eletrodo, utilizando valores de tensões negativas. Como será mostrado neste capítulo, o uso de tensões negativas não levou ao desgaste do eletrodo (e.g., AISI:CNT-NiO) durante os testes de resistência de longo prazo. Portanto, esses resultados podem estar indicando que o processo de armazenamento de carga na interface eletrodo/solução, pode ser consideravelmente expandido, usando tensões negativas.

Sob condições de polarização dinâmica (i.e., varredura de tensão), a tensão de uma coin cell pode ser definida como $V_{cell} = V_{(+)} - V_{(-)}$ para a varredura anódica (processo de carga) e $V_{cell} = V_{(-)} - V_{(+)}$ para a varredura catódica (processo de descarga). No caso de uma célula de dois eletrodos, como é o caso particular da *coin cell*, o contra-eletrodo (CE) é curto-circuitado com o eletrodo de referência (ER) (i.e., terminal do eletrodo de referência) do potenciostato para obter condições equipotenciais, permitindo assim o controle adequado da tensão aplicada entre os eletrodos de trabalho (ET) e CE. Durante o processo de carregamento usando tensões positivas, os íons SO4²⁻ e Li⁺ se acumulam nas interfaces ET₍₊₎/solução e CE₍₋₎/solução, respectivamente, até que uma tensão máxima da célula (V_{cell}) seja atingida. Para manter a neutralidade elétrica da célula eletroquímica, os elétrons fluem no circuito externo do ânodo (ET) em direção ao cátodo (CE) resultando na carga voltamétrica anódica positiva, conforme a convenção eletroquímica. Assim, durante a inversão da taxa de varredura, os dois eletrodos do dispositivo inicialmente carregados com diferentes íons, conforme especificado acima, são totalmente descarregados quando $V_{cell} = 0$, fechando assim o loop da análise de voltametria cíclica (e.g., função/onda triangular de tensão).

Apesar das considerações acima, os experimentos convencionais de voltametria cíclica não requerem que $V_{cell} = V_{i(a)} = 0$ como uma condição inicial (t = 0) para a varredura anódica onde $V_{cell} = V_{i(a)} + vt$, onde v é a taxa de varredura. De fato, qualquer valor de tensão, incluindo tensões negativas, em regiões próximas à reação de desprendimento de hidrogênio (RDH), mas dentro da janela de potencial pseudocapacitiva, pode ser usado como $V_{i(a)}$. O fato experimental é que a *coin cell* recupera suas condições iniciais durante a reversão da taxa de varredura, quando a tensão catódica final $(V_{f(c)})$ é alcançada e $V_{f(c)} = V_{i(a)}$, fechando assim o *loop* do experimentar.

Do ponto de vista físico-químico, a aplicação de tensões negativas em *coin cell*, através de um potenciostato (e.g., $V_{cell} < 0$, onde $V_{cell} = V_{(CE(+))} - V_{(ET(-))}$ e $V_{(CE)} = V_{(ER)}$) no início (t = 0) da experiência de voltametria cíclica, significa que o potenciostato inicialmente impõe uma acumulação de cátions (e.g., Li⁺) na interface $ET_{(-)}$ /solução e uma acumulação de ânions (e.g., SO_4^{2-}) na interface $CE_{(+)}$ /solução. No entanto, para t > 0 tem-se uma substituição progressiva dos cátions/ânions por ânions/cátions nessas interfaces, até que que o equilíbrio seja atingido em $V_{cell} = 0$. Neste caso, não há acúmulo de íons no eletrodo/interface da solução, i.e., [íons]_{interface} = [íons]_{em massa} e os eletrodos individuais não são polarizados. No entanto, quando $V_{cell} > 0$ (e.g., $V_{cell} = V_{(ET(+))} - V_{(CE(-))}$ e $V_{(CE)} = V_{(ER)}$), as polaridades dos eletrodos de trabalho e do contra eletrodo são invertidas e, portanto, as interfaces $ET_{(+)}$ /solução e $CE_{(-)}$ /solução acumulam progressivamente ânions e cátions, respectivamente, até que uma tensão máxima (limiar) da célula seja alcançada antes da ocorrência da eletrólise da água. Para completar o experimento, ocorre um processo inverso ao descrito acima, e a tensão da célula é progressivamente alterada de sua tensão máxima positiva até atingir a tensão negativa mínima.

É importante notar que um cenário semelhante ocorre no caso de uma célula convencional de três eletrodos (e.g., ET, CE e ER). Do ponto de vista do (ET), quando polarizado contra um eletrodo idealmente não polarizável (ER), uma dupla camada elétrica pode ser inicialmente carregada e descarregada, em um experimento de voltametria cíclica, através de um potencial de eletrodo arbitrário diferente do *OCP* (e.g., potencial de eletrodo inicial *E* menos positivo em comparação com o *OCP*. Assim, para células de dois e três eletrodos, a carga anódica positiva (q_a) é dada pela área delimitada pelo ramo anódico da curva voltamétrica (e.g., *I* vs. *E* ou *I* vs. *V*) e normalizada pela taxa de varredura. Portanto, ao menos em princípio, o uso de

tensões negativas não impede o registro de curvas voltamétricas para dispositivos de supercapacitores. Como verificado em alguns experimentos realizados neste capítulo e em outros trabalhos [100–103], as curvas *CVs* se comportaram como o esperado, quando voltagens negativas foram aplicadas, i.e., a inversão da polaridade para os eletrodos individuais (ET e CE), já discutidos neste trabalho, não resultaram em mudanças abruptas (descontinuidades) nos perfis voltamétricos em $V_{cell} = 0$ durante as varreduras anódica e catódica das *coin cells*. Este comportamento dos *CVs* está de acordo com as convenções usadas para registrar a carga voltamétrica. Além disso, considerando a definição geral de uma capacitância não ideal (e.g., C = dq/dV), após a integração, tem-se q > 0 quando $V_f > V_i$ e q < 0 quando $V_f < V_i$, uma vez que *C* é sempre uma grandeza positiva. Logo, as convenções eletroquímicas estão em completa concordância com a definição física de capacitância.

A Figura 4.7 mostra os dados eletroquímicos obtidos para o eletrodo AISI:CNT, e para o eletrodo AISI: CNT-NiO), utilizando uma coin cell. Em todos os casos, os dados eletroquímicos foram obtidos na região da estabilidade eletrolítica. Como pode ser visto, a janela de tensão inclui uma região negativa. Uma extensa janela de tensão (ΔV) de 2V foi verificada para ambos os eletrodos: $\Delta V = V_a - V_c$, onde V_a e V_c são as tensões de vértices anódicas e catódicas, respectivamente. Apesar deste fato, os aresultados eletroquímicos são bem comportados, uma vez que as curvas GCD (ver Figura 4.7-(a & b)) exibem o perfil triangular convencional com 99% de eficiência, enquanto as curvas voltamétricas (ver Figura 4.7-(c & d)) foram caracterizadas por um perfil quase retangular ("espelhado"/simétrico). Uma comparação das Figuras 4.7-(a) e 4.7-(b), para os processos de carga/descarga realizados usando diferentes correntes gravimétricas, mostraram claramente que a presença de NiO melhorou consideravelmente as características de capacitância, uma vez que a estrutura do suporte AISI:CNT, sozinho, obteve valores de capacitância consideráveis. A explicação para este comportamento é a presença de reações faradaícas reversíveis de superfície no estado sólido envolvendo o par redox Ni(II)/Ni(III) que aumentaram consideravelmente a capacitância geral (e.g., processos eletrostáticos e Faradáicos) devido a uma forte contribuição da pseudocapacitância[104-108]. Foi demonstrado que a reação redox, envolvendo NiO, é geralmente composta de uma transformação sólido-sólido [109]. Outra possibilidade no presente estudo poderia ser a intercalação/desintercalação de íons Li⁺ na estrutura do óxido. No entanto, a ocorrência deste último processo, no presente estudo, pode ser descartada, devido os picos voltamétricos anódicos e catódicos característicos, que representam esses processos, não foram observados.

A análise das curvas de carga e descarga apresentou uma capacitância específica alta de ~ 1200F/g a 5A/g para o eletrodo AISI:CNT-NiO. Esses dados são bastante interessantes, já que a capacitância específica máxima já reportada para o NiO está na faixa entre ~ 1329–3152F/g [110–113]. Por outro lado, verificou-se uma capacitância específica de ~ 4,6F/g a 1,25A/g para o suporte de AISI:CNT. Vale lembrar que o valor da capacitância específica obtida para uma célula de dois eletrodos (*coin cell*) é numericamente equivalente a ¼ do obtido através de uma célula de três eletrodos e de um eletrodo de trabalho.

A análise da Figura 4.7-(c) mostra uma melhoria considerável da capacitância específica, obtida a 100mV/s, devido à decoração de NiO na superfície da estrutura nanoestruturada de CNT (ver Figuras 4.1 e 4.2). A alta estabilidade eletroquímica, exibida pelos eletrodos AISI:CNT-NiO em solução aquosa, é mostrada na Figura 4.7-(d). Os *CVs* ficaram praticamente inalterados (eficiência > 95%) após teste de ciclabilidade compreendendo 170.000 ciclos de carga/descarga, feitos com uma tensão de trabalho de 2V. Esses resultados são promissores, uma vez que pseudocapacitores que utilizam óxidos metálicos, normalmente não exibem uma estabilidade como a relatada o trabalho deste capítulo. Além disso, o uso de tensões negativas não causou nenhum dano aos eletrodos.



Figura 4.7 - Dados eletroquímicos obtidos para sistema de dois eletrodos (*coin cell*) em solução eletrolítica 1M Li₂SO₄. Curvas de carga e descarga (a-b) e curvas voltamétricas (c-d). Coletor de corrente AISI: CNT sem decorar com nanopartículas de NiO e AISI:CNT-NiO. Fonte: adaptado de [9]

A Figura 4.8 mostra a Potência e Energia específica como uma função do número de ciclos e taxa de varredura, assim como a capacitância específica e capacitância integral em função da corrente gravimétrica e taxa de varredura, respectivamente.

A Figura 4.8 apresenta aos diferentes gráficos de mérito (i.e., C_{esp} , $E \in P$) para o eletrodo AISI:CNT-NiO montados em *coin cell*, comumente usada para representar o desempenho geral de dispositivos capacitores eletroquímicos. Entendemos que Potência gravimétrica e densidade de Energia tem o mesmo significado que Potência e Energia específica, respectivamente. A Figura 4.8-(a) mostra a Potência específica P e Energia específica E como uma função do número do ciclo (estudo *GCD*). Como pode ser visto, $E \in P$ não mudaram em função do número de ciclos, revelando assim uma boa estabilidade. Um valor P constante de ~ 50kW/kg foi obtido mesmo após 40.000 ciclos *GCD*. Esses resultados promissores foram acompanhados por um valor médio de E de ~ 79Wh/kg. Como visto na Figura 4.8-(b), uma capacitância específica máxima ($C_{esp(gcd)}$) de ~ 1200F/g foi obtida para o eletrodo AISI:CNT- NiO a 5A/g, enquanto um valor médio de ~ 500F/g foi verificado para altos valores de correntes gravimétricas aplicadas (i.e., I > 50A/g). A Figura 4.8-(c) apresenta os valores de P e E determinados em função da taxa de varredura (estudo CV). Como visto, os valores de E diminuíram de ~ 140Wh/kg a ~ 45Wh/kg quando a taxa de varredura foi aumentada de 0,02 até 5V/s, respectivamente. Além disso, verificou-se que P aumentou de um valor mínimo de ~ 9W/kg para um valor máximo de ~ 115 W/kg quando a taxa de varredura foi aumentada de 0,02 para 5V/s. A Figura 4.8-(d) mostra a capacitância integral específica ($C_{esp(cv)}$) como função da taxa de varredura (estudo CV). Conforme visto, para a menor taxa de varredura de 0.02V/s, um valor $C_{esp(cv)}$ muito alto de ~ 1028F/g foi obtido para o eletrodo AISI:CNT-NiO. Entretanto, o valor de $C_{esp(vc)}$ reduziu para ~ 320F/g a 5V/s. É importante notar que, na maioria dos relatos da literatura, a taxa de varredura utilizada cobre uma pequena faixa (i.e., v < 1V/s). Portanto, os valores atuais de taxa de varredura são realmente altos, correspondendo a uma frequência de 125 Hz, para o caso de um experimento de espectroscopia de impedância eletroquímica, conforme apresentado nos próximos parágrafos.



Figura 4.8 - Caracterização do eletrodo AISI: CNT-NiO usando uma *coin cell* simétrica preenchida com uma solução aquosa 1M Li_2SO_4 . Detalhes: (a) Potência gravimétrica e densidades de Energia em função do número do ciclo (técnica *GCD*); (b) capacitância específica (C_{esp (gcd)}) em função das diferentes correntes gravimétricas (técnica *GCD*); (c) Potência

gravimétricas e densidade de Energia em função da taxa de varredura (técnica CV); (d) capacitância integral específica ($C_{esp(cv)}$) em função da taxa de varredura (técnica CV). Fonte: adaptado de [9]

Observou-se que após 40.000 ciclos o dispositivo montado com eletrodos decorados com NiO (AISI:CNT-NiO), apresentou uma excelente eficiência $\eta_{(gcd)}$ de ~ 99% para o processo de armazenamento de carga, revelando assim uma alta reversibilidade do processo pseudocapacitivo envolvendo o par redox Ni(II)/Ni(III) em meio aquoso.

Como já mencionado (ver Figura 4.8-(c-d)), as figuras de mérito representadas pelos parâmetros $C_{esp(cv)}$, $E \in P$ dependem da taxa de varredura. Como discutido na literatura [29], este tipo de comportamento pode ser previsto teoricamente devido à presença de uma resistência equivalente série R_{ESR} com a capacitância C de dupla camada elétrica do dispositivo. Neste sentido, a carga voltamétrica q^* durante uma varredura linear (i.e., condições dinâmicas) da tensão da célula ΔV é dada pela equação 3.1 mencionada no capítulo 3:

Portanto, a diminuição dos valores de q^* , em função da taxa de varredura $v e/ou R_{ESR}$ é intrínseca para uma interface eletrólito/solução, na presença de uma resistência ôhmica descompensada. Conforme previsto pela equação 3.1, no caso de valores baixos de R_{ESR} , o gráfico ($q^* x v$) apresenta uma diminuição linear de q^* . Por outro lado, para valores moderados e altos de R_{ESR} , o gráfico ($q^* x v$) é caracterizado por uma diminuição quase exponencial. Obviamente, comportamentos semelhantes são esperados para os parâmetros derivados (e.g., $C_{esp} e E$), obtidos de q^* . É importante mencionar que o transporte de massa de íons do eletrólito por meio dos poros do eletrodo AISI:CNT-NiO, durante o processo redox (i.e., Ni (II)/Ni(III)), intrínseco à pseudocapacitância, também pode afetar o comportamento dos parâmetros discutidos acima [114–116].

Desta forma, as principais fontes para a diminuição pronunciada dos parâmetros supracitados como função da taxa de varredura (ver Figura 4.8-(c-d)) são: (*i*) o comportamento eletrodinâmicos da dupla camada elétrica representado pela equação 3.1, e (*ii*) as reações redox de superfície controladas pelo transporte de massa representadas por $q^* = q^*_o + A(1/v^{1/2})$, onde q^*_o é a carga voltamétrica externa e A é uma constante arbitrária [114,115].

A técnica de *CV* também foi aplicada no presente estudo para determinar a capacitância específica diferencial (i.e., C_T , C_e e C_i), que não são afetadas pelo R_{ESR} , e o fator morfológico φ [29]. A Figura 4.9 mostra a corrente específica *I* como uma função da taxa de varredura *v* para os valores de *I* medidos no potencial de 198mV.



Figura 4.9 - Corrente gravimétrica *I* em função da taxa de varredura *v* para *coin cell* simétrica AISI: CNT-NiO. Condições: $\Delta E = 200$ mV e valores atuais medidos em 198mV. Fonte: adaptado de [9]

Como esperado do ponto de vista teórico [29], duas retas (nos domínios de baixa e alta taxa de varredura, respectivamente) foram verificadas na Figura 4.9, onde as inclinações de ambas as retas representam a capacitância diferencial ($C_d = (\partial I/\partial v)_v \times m^{-1}$) por eletrodos porosos. A análise da Figura 4.9 mostrou valores de capacitância de 964F/g e 780F/g para C_T e C_e , respectivamente, para o eletrodo AISI:CNT-NiO. Da definição $Ci = C_T - C_e$, tem-se que $C_i =$ 184F/g. Além disso, obtivemos um valor de 0,19 para o fator morfológico ($\varphi = C_i/T_c$), revelando que apenas 19% da área de superfície eletricamente ativa está confinada às regiões superficiais internas da camada porosa.

Neste tipo de análise, usando a técnica de CV, os eletrodos contendo poros estreitos e/ou rachaduras profundas, geralmente exibem, em altas taxas de varredura, um processo de exclusão envolvendo a resposta capacitiva das regiões superficiais internas. Um processo de exclusão semelhante é observado no caso de eletrodos porosos em altas frequências, quando uma perturbação sinusoidal é aplicada usando a técnica *EIS*, ou seja, o gráfico plano complexo (Z' vs. -Z'') é caracterizado em altas frequências por um ângulo de fase de ~ -45°. Portanto, a capacitância total só pode ser obtida em frequências muito baixas (ca. f < Hz) [27].

4.3.2.2 Comportamento do eletrodo e análise de impedância eletroquímica

Além dos circuitos equivalentes, utilizados para interpretar o comportamento dos dispositivos no domínio da frequência mostrado no capítulo 2, De Levie propôs uma função de transferência [52] para representar o comportamento de impedância do modelo de linha de transmissão de canal único, a qual, representando o comportamento elétrico de eletrodos compostos de poros cilíndricos idênticos. Esta função de transferência foi posteriormente reformulada em um estilo mais simples, considerando os parâmetros geométricos dos poros, por Gassa et al. [117] (sua implementação em *software* para a rotina de simulação, utiliza o método *CNLS*. Neste sentido, a impedância de poro (Z_{PDL}) é dada pela seguinte equação [117]:

$$Z_{\rm PDL} = R_{\rm S} + Z_{\rm p} = R_{\rm S} + \left(\frac{R_{\rm p}}{\Lambda^{1/2}}\right) \coth\left(\Lambda^{1/2}\right)$$
(4.1)

onde,
$$R_{\rm p} = \frac{\rho l}{n_{\rm p} \pi r^2}$$
, $\Lambda = \frac{1}{aR_{\rm ct}} + \frac{Y_0}{a} (j\omega)^n$ e $a = \frac{r}{2\rho l^2}$

Os parâmetros $r \in l$ são o raio e o comprimento do poro, respectivamente, ρ é a resistividade do eletrólito específico, R_p é a resistência do eletrólito dentro do poro, R_{ct} é a resistência de transferência de carga na parede do poro/interface eletrólito, n_p é o número de poros cilíndricos idênticos, e R_S é a resistência ôhmica descompensada do eletrólito localizado fora da abertura do poro. No entanto, no caso de uma *coin cell*, tem-se que R_S se refere à resistência equivalente em série ($R_S = R_{ESR}$). No caso de eletrodos idealmente polarizáveis, como é o caso dos capacitores eletroquímicos ideais, temos que $R_{ct} \rightarrow \infty$ e $\Lambda = (Y_0/a)(j\omega)^n$ (e.g., interface bloqueada). O parâmetro Y_0 é obtido do *CPE*, representando a capacitância do poro ($n \approx 1$), cuja impedância é dada pela seguinte equação [27]:

$$Z_{\rm CPE} = \frac{1}{Y_0 (j\omega)^n} \tag{4.2}$$

Em vez da função descrita pela equação 4.2, a grande maioria dos *softwares* comerciais, disponíveis para a técnica *EIS*, fornece o elemento finito *Warburg* (FSW) (ou elemento T), cuja impedância é dada pela seguinte equação [27]:

$$Z_{\text{FSW}} = \left(\frac{1}{Y_0(j\omega)^{1/2}}\right) \operatorname{coth}\left(B(j\omega)^{1/2}\right)$$
(4.3)

No entanto, a função Z_{FSW} não está de forma alguma relacionada ao comportamento poroso de um dado material de eletrodo. Em contraste, a função Z_{FSW} representa o transporte de massa difusional para uma barreira finita (e.g., condições reflexivas). Apesar da disparidade teórica entre Z_{PDL} e Z_{FSW} , segue-se que a partir da identidade matemática dessas funções, podese obter as seguintes relações úteis:

$$R_{\rm p} = \frac{B}{Y_0} \tag{4.4}$$

$$\Lambda = B^2 j\omega \tag{4.5}$$

Portanto, a equação 4.1 pode ser alternativamente reescrita em termos dos parâmetros do elemento Z_{FSW} , resultando na seguinte equação:

$$Z_{\rm PDL} = R_{\rm S} + \left(\frac{R_{\rm p}}{B(j\omega)^{1/2}}\right) \coth\left(B(j\omega)^{1/2}\right)$$
(4.6)

onde, $B = (2\rho l^2 C_{dl} / r)^{1/2}$.

Assim, em princípio, a ausência da função Z_{PDL} descrita pela equação 4.1 no software para a análise de impedância, não exclui a avaliação dos parâmetros intrínsecos ao modelo de De Levie (e.g., R_S , R_p , $B \in C_{dl}$) quando o sistema se comporta de forma adequada ($n \cong$ $\frac{1}{2}$). Em contrapartida, nos casos onde o sistema se desvia do comportamento poroso ideal ($n \approx$ $\frac{1}{2}$), a resposta de impedância do eletrodo poroso pode ser analisada com base nos casos limitantes usando a equação 4.6. De fato, em baixas frequências ($\omega \rightarrow 0$) na expansão em série temos que $\operatorname{coth}(x^{1/2})/(x^{1/2}) \cong 1/3 + 1/x$. Logo, é possível demonstrar, para este caso limite, que a impedância do eletrodo poroso é dada pela seguinte equação [27]:

$$Z_{\rm PDL} = R_{\rm S} + R^* - j \left(\frac{1}{\omega C_{\rm p}}\right) \tag{4.7}$$

onde $R^* = R_p/3$ e $C_p = 2\pi n_p r l C_{dl}$ (C_p = capacitância do poro). O valor de R^* é obtido pela extrapolação da linha capacitiva vertical para o eixo real (Z[']) do plano complexo. Portanto,

quando $\omega \rightarrow 0$ a impedância do eletrodo poroso é descrita por um resistor R^* conectado em série com um capacitor C_p , permitindo a determinação destes parâmetros. Obviamente, na prática, o valor de R_s obtido da impedância real em altas frequências deve ser subtraído para obter o verdadeiro valor de R^* . Em casos reais onde o fenômeno de dispersão de frequência é verificado e, portanto, uma linha capacitiva inclinada é obtida ($n \approx 1$), o capacitor C_p deve ser substituído por um CPE_p (ver equação 4.2) para permitir a simulação através do método CNLS.

Em altas frequências ($\omega \rightarrow \infty$) temos que $\operatorname{coth}(x^{1/2}) \cong 1$. Logo, a impedância do eletrodo poroso é dada pela seguinte equação:

$$Z_{\rm PDL} = R_{\rm S} + \frac{R_{\rm p}}{B(j\omega)^{1/2}} = R_{\rm S} + \frac{1}{Y_{0(\rm HF)}(j\omega)^{1/2}}$$
(4.8)

onde, $Y_{0(\text{HF})} = \sqrt{2}\pi n_{\text{p}} r^{3/2} C_{\text{dl}}^{1/2} / \rho^{1/2}$, $B = R_{\text{p}} \times Y_{0(\text{HF})}$, e R_{S} é a resistência ôhmica descompensada do eletrólito fora dos poros. Portanto, usando o valor de R_p , obtido em baixas frequências (e.g., $R_{\text{p}} = 3R^*$) e o $Y_{0(\text{HF})}$, obtido em altas frequências, o valor de B pode ser determinado. No entanto, para casos não ideais, os dados experimentais obtidos em altas frequências devem ser simulados usando um resistor R_S conectado em série com um $CPE_{(HF)}$ ($n \approx \frac{1}{2}$). Em princípio, os valores de $Y_{0(\text{HF})}$ do $CPE_{(HF)}$ contêm informação sobre os poros (e.g., n_p e r). Porém, os parâmetros r e n_p não podem ser determinados separadamente usando o método CNLS (e.g., $Y_{0(\text{HF})}$), uma vez que somente o produto $n_{pr}^{3/2}$ pode ser obtido na prática [27].

Vale ressaltar que a análise da impedância, baseada nos limites de alta e baixa frequência excluindo a região de frequência média do espectro, evita as complicações teóricas indesejáveis inerentes ao fato de que, em casos reais, os poros não são perfeitamente cilíndricos. De fato, como demonstrado por Keiser et al. [68], a principal influência da geometria dos poros no comportamento da impedância (i.e., gráfico Nyquist) é verificada para a região de frequência média, enquanto as respostas de impedância, verificadas nas regiões de alta e baixa frequência praticamente não são afetadas pela geometria particular dos poros.

A Figura 4.10 mostra os planos complexos obtidos para o suporte AISI:CNT e para o eletrodo decorado com NiO (AISI:CNT-NiO) em frequências baixas (a-b) e altas (c-d). Para verificar a estabilidade eletroquímica e o comportamento elétrico dos eletrodos compósitos montados na *coin cell*, os dados de impedância também foram obtidos em função do número do ciclo, obtido durante a aplicação do teste de ciclabilidade *GCD*.



Figura 4.10 - Gráficos de *Nyquist* em frequências baixas (a-b) e altas (c-d) obtidas a partir de *coin cells* montadas com dois AISI: CNT ou AISI: CNT simétricos decorados com eletrodos de NiO. Os pontos no gráfico são os dados experimentais enquanto as linhas sólidas são a simulação via *software* usando o método *CNLS*. Eletrólito: 1M Li₂SO₄. Fonte: adaptado de [9]

Como pode ser visto, as parcelas do plano complexo foram caracterizadas por dois comportamentos lineares distintos, distribuídos nos domínios de alta e baixa frequência. Em altas frequências, os gráficos do plano complexo exibiram uma reta com ângulo de fase (inclinação) de ~ 57°, confirmando o comportamento de impedância comumente verificado para eletrodos porosos [27,117]. Por outro lado, em baixas frequências, as parcelas apresentadas no plano complexo foram caracterizadas por uma reta quase vertical, que é característica do comportamento pseudocapacitivo, exibido por eletrodos não idealmente polarizáveis, contendo materiais redox (e.g., NiO, NiCo₂O₄, entre outros) [51]. A análise da Figura 4.10 também revelou que o comportamento de impedância do eletrodo decorado com NiO, foi ligeiramente afetado pelos processos de carga/descarga após a realização de 40.000 ciclos, usando o método *GCD*. Esses resultados são bastante promissores, uma vez que, de acordo com a literatura [104–108,110–113], os capacitores eletroquímicos à base de NiO provavelmente não são tão estáveis quanto os relatados no presente estudo utilizando o suporte AISI:CNT, decorado com NiO.

A Tabela 4.1 reúne os valores dos diferentes parâmetros extraídos da análise de impedância. Como pode ser visto, os valores da resistência equivalente série R_{ESR} , representados

por R_{S} , eram praticamente independentes do número do ciclo, revelando uma forte estabilidade do eletrodo AISI:CNT-NiO. Um dos motivos dessa alta estabilidade, pode ser o desgaste do eletrodo e/ou passivação dos coletores de corrente que foram fortemente inibidos no presente caso. A análise dos valores de pseudocapacitância, representados por Y_{0(LF)}, mostrou que a decoração do suporte AISI:CNT com NiO, melhorou fortemente o desempenho da coin cell para o processo de armazenamento de carga. Os valores de Y_{0(LF)}, obtidos para o eletrodo AISI:CNT-NiO, aumentaram consideravelmente de 12 para 390Fsⁿ⁻¹g⁻¹, comparação entre o eletrodo como crescido e decorado com NiO. Além disso, o valor médio de 0,80 \pm 0,01 obtido para $n_{(LF)}$ confirma que as propriedades pseudocapacitivas dos eletrodos baseados em NiO, praticamente não foram afetadas após o teste de ciclabilidade, realizado usando o método GCD. Os valores de Y_{0(LF)}, obtidos em função do teste de ciclabilidade, não tenderam a aumentar ou diminuir, resultando em um valor médio de 479 \pm 60Fsⁿ⁻¹g⁻¹. O aumento nos valores de Y_{0(LF)} observados após o teste de resistência (ciclabilidade), em comparação com o valor obtido para o eletrodo logo depois de montado indica uma ativação das regiões da superfície interna da estrutura do eletrodo poroso, devidos aos ciclos intensivos de GCD, realizados no dispositivo. A análise dos valores de resistência ao poro R_p , obtidos para os eletrodos assim como crescidos revelou um forte decréscimo de 19,2 para 0,5mΩg quando a estrutura de suporte AISI:CNT foi decorada com NiO, ou seja, a penetração do eletrólito, dentro das regiões superficiais internas dos eletrodos porosos, foi consideravelmente melhorada na presença de NiO. Verificou-se também um baixo valor médio de $0.15 \pm 0.01 \text{m}\Omega \text{g}$ para R_S em função do teste de ciclabilidade. Esses resultados são muito importantes, pois altos valores de R_S (= R_{ESR}) levam a perdas ôhmicas significativas em dispositivos como o caso dos capacitores eletroquímicos.

A análise dos dados experimentais, obtidos no domínio de alta frequência dos espectros de impedância, mostrou que os valores do parâmetro denotado como $Y_{0(HF)}$ aumentaram de 19 para $1152\Omega^{-1}s^{n-1}g^{-1}$ na presença de NiO. No ponto de vista teórico $Y_{0(HF)} \propto n_p r^{3/2} C_{dl} / \rho^{1/2}$, pode-se argumentar supondo que n_p (número de poros) e ρ (resistividade eletrolítica) são constantes durante os experimentos em que a presença de NiO atua aumentando a capacitância total C_{dl} envolvida pelas paredes dos poros para um dado valor do raio de poro r. Um valor médio de $1133 \pm 331\Omega^{-1}s^{n-1}g^{-1}$ foi obtido para $Y_{0(HF)}$ após o teste de ciclabilidade, revelando a "manutenção" das propriedades eletroquímicas do eletrodo decorado com NiO, mesmo após o teste de ciclabilidade (40.000 ciclos *GCD*). Verificou-se um valor médio de 0,61 \pm 0,03 para $n_{(HF)}$ que é ligeiramente superior ao valor teórico de 0,5, previsto para eletrodos

porosos perfeitamente cilíndricos. Em princípio, esta pequena discrepância pode ser atribuída à presença de poros interligados por regiões de superfície quase planas (e.g., pontas das estruturas CNT-NiO). De fato, como demonstrado por Lasia [27], a impedância de eletrodos porosos em altas frequências pode exibir um pequeno desvio do modelo de De Levie quando estruturas de superfície plana estão presentes juntamente com os poros cilíndricos.

A análise do parâmetro *B*, obtido para os eletrodos assim como crescidos, resultou em uma diminuição de 0,274 para 0,440 s^n após a decoração da estrutura de suporte AISI:CNT com NiO. Em geral, esse comportamento indica que o processo de decoração com o NiO promoveu aumento do raio de poros *r*, e/ou diminuição do comprimento do poro *l* e da capacitância de dupla camada C_{d1} . Logo, como já mencionado, este tipo de análise envolvendo os parâmetros *l* e *r*, não é simples, pois há uma equação no modelo e duas incógnitas (ver equação 39).

Eletrodo	N° de ciclos	$R_{\rm S}/{\rm m}\Omega$ g	$Y_{0(LF)}/F s^{n-1} g^{-1}$	$R_{\rm p}/{ m m}\Omega$ g	$Y_{0(\rm HF)}/\Omega^{-1} {\rm s}^{n-1} {\rm g}^{-1}$	10 ³ B/s ⁿ
AISI:CNT	Como crescido	2,66	12 (n = 0,85)	19,2	19 (n = 0,63)	274
AISI:CNT- NiO	Como crescido	0,15	390 (n = 0.80)	0,5	1152 (n = 0,58)	440
	3.000	0,15	430 (n = 0.81)	0,9	740 (n = $0,62$)	516
	6.000	0,15	500 (n = 0.80)	1,0	932 (n = $0,62$)	671
	9.000	0,14	490 (n = 0,79)	0,7	1200 (n = 0,59)	648
	25.000	0,14	400 (n = 0.80)	0,6	726 (n = 0.65)	327
	40.000	0,16	528 (n = 0.81)	1,1	1050 (n = 0,61)	827
	100.000	0,29	520 (n = 0.80)	1,56	1560 (n = 0,49)	1825
	170.000	0,20	570 (n = 0.81)	1,44	1700 (n = 0,50)	1836

Tabela 4.1- Dados de EIS extraídos de eletrodos porosos através do modelo de De Levie.

4.3.2.3 Potência e energia específica: a análise do gráfico de Ragone

A Figura 4.11 mostra um gráfico de Ragone com diferentes curvas e regiões de dispositivos armazenadores de Energia. As curvas de Energia específica E e Potência específica P, foram calculadas usando a capacitância específica obtida das técnicas de GCD e CV. Duas configurações diferentes de coin cell foram utilizadas: (i) eletrodos compostos de AISI:CNT (estrutura de suporte somente), e (ii) estrutura de suporte AISI:CNT decorado com NiO. Como pode ser visto, para uma tensão de trabalho de $\Delta V = 2V$ o dispositivo AISI:CNT (não decorado) mostrou uma Potência específica de 1,21kW/kg e Energia específica de 2,65Wh/kg, considerando uma corrente gravimétrica de 1,25A/g. Para uma corrente gravimétrica de 7,5A /g, o mesmo disposto apresentou Potência específica de 7,71kW/kg e Energia específica 2,35Wh/kg. Para o dispositivo montado com o eletrodo AISI:CNT-NiO, foi obtida uma alta Potência específica de 25,16kW/kg e elevada Energia específica de 80Wh/kg para uma alta corrente gravimétrica de 25A/g. Além disso, foram obtidas, para este sistema de eletrodos a Potência específica e Energia específica de 157,84kW/kg e 65,78Wh/kg, respectivamente, para uma corrente gravimétrica muito alta no valor de 150A/g. Portanto, a partir da análise da Figura 4.11, ficou evidente que o uso de um material de eletrodo composto de CNT (radialmente orientados), decorados com nanopartículas de NiO, melhorou consideravelmente o desempenho geral do dispositivo. Por exemplo, para uma corrente gravimétrica de 25A/g, a Energia específica aumentou ~ 3000% enquanto a Potência específica aumentou ~ 2000% em comparação com o sistema/eletrodo AISI:CNT.



Figura 4.11 - Gráfico de Ragone obtido para as diferentes *coin cells* simétricas contendo apenas o *scaffold* (AISI: CNT) (símbolos: (1) (GCD - 1,2V) e (2) (GCD - 2,0V)) e o AISI: CNT-NiO (símbolos: eletrodos (3) (GCD - 1,2V), (4) (GCD - 2,0V), (5) (CV - 1,2V) e (6) (CV - 2,0V). Método GCD e CV em eletrólito: 1M Li₂SO₄. Fonte: adaptado de [9]

A análise dos dados da Figura 4.11 mostra também que os valores de E_{GCD} e E_{CV} são bastante diferentes, isto é, os comportamentos de Energia e Potência dependem da técnica eletroquímica utilizada para estudar o desempenho geral do dispositivo. A influência das condições de tensão ($\Delta V = 1,2V$ ou $\Delta V = 2,0V$) nesses parâmetros é muito significativa. Sendo assim, o uso de tensões negativas afeta consideravelmente a análise de um dispositivo capacitores eletroquímicos simétrico. Na maioria dos casos, estes parâmetros (e.g., Energia e Potência específica) são avaliados para *coin cell* simétrica, apenas por meio do método *GCD*, e na ausência de tensões negativas. No entanto, ao menos em princípio, essa preferência particular manifestada por vários autores não exclui esse tipo de análise, em que a técnica de *CV* pode ser usada como uma ferramenta complementar para investigar o desempenho de Energia e Potência de um dispositivo armazenador de Energia.

4.4. Conclusão

Estruturas altamente compactadas de nanotubos de carbono (CNT), radialmente orientadas, suportados por uma malha de aço inoxidável, foram sintetizadas. Um processo de imersão em solução de nitrato de níquel em etanol, seguida de um tratamento térmico, resultou na decoração dos CNT com nanopartículas de NiO (eletrodo AISI:CNT-NiO). A análise TEM revelou que os MWCNT possuem uma estrutura de múltiplas camadas turboestráticas, contendo algumas dezenas de paredes com um espacamento interplanar de 0.32 ± 0.02 nm e um diâmetro variando de 20 a 100nm. Foi confirmado, através da técnica de XPS, que os CNT foram decorados com nanopartículas de NiO de diâmetro entre ~ 2 - 7nm. Estudos Raman e XPS mostraram que apenas pequenas alterações, na estrutura do carbono, ocorreram devido à presença das nanopartículas de NiO. Um grande intervalo de voltagem pseudocapacitivo de 2V foi obtido em solução aquosa de 1M Li_2SO_4 usando a técnica de voltametria cíclica (CV). A principal contribuição para a pseudocapacitância geral, exibida pelos eletrodos AISI:CNT-NiO, é devida à presença de reações faradaicas reversíveis de superfície de estado sólido envolvendo o par redox Ni(II)/Ni(III). Foi verificada uma capacitância específica muito elevada no valor de ~1200 F/g a 5A/g para os eletrodos AISI:CNT-NiO. A Potência P e a Energia E específicas determinadas por voltametria cíclica apresentaram valores de ~ 140Wh/kg e ~ 9W/kg, respectivamente, a 0,02V/s. Além disso, uma capacitância específica muito alta de ~ 1028 F/g foi obtida nesta taxa de varredura. Verificou-se que, mesmo após 40.000 ciclos GCD, a coin cell apresentou uma eficiência elevada η de ~ 99% para o processo de armazenamento de carga. A análise do fator morfológico φ revelou que 19% da área de superfície eletroquimicamente ativa, está confinada às regiões superficiais internas da camada porosa nanoestruturada. Uma reta inclinada caracterizou o comportamento da impedância em altas frequências no plano complexo de Nyquist com um ângulo de fase de ~ 57°. Esses resultados confirmaram o conhecido comportamento de impedância, previsto para eletrodos porosos, de acordo com o modelo de De Levie. Valores muito baixos foram obtidos para a resistência equivalente série R_{ESR}. A análise do gráfico de Ragone apresentou resultados bastante promissores para dispositivo montado usando os eletrodos AISI:CNT-NiO. De fato, para uma corrente gravimétrica de 25A/g, a Energia específica aumentou ~ 3000% enquanto a Potência específica aumentou ~ 2000% em comparação com dispositivo AISI:CNT.

Capítulo 5

5. Conclusão geral e perspectivas

Este trabalho consiste na fabricação de eletrodos ambientalmente amigáveis, constituídos de nanocompósitos revestidos por nanotubos de carbono (CNT), denominados AISI:ROMWCNT e eletrodos combinados com óxido de níquel (NiO), denominados AISI:CNT-NiO, ambos suportados em malhas de aço inoxidável AISI 304L. A fabricação desses eletrodos visa aplicações em dispositivos armazenadores de Energia, especificamente os capacitores eletroquímicos. A estratégia adotada para a síntese dos eletrodos foi a deposição química à vapor (CVD), processo que possibilita uma síntese em larga escala. Os eletrodos AISI:ROMWCNT apresentaram uma baixa capacitância específica (~ 4F/g), porém, uma alta estabilidade química, resultando em longa vida útil do dispositivo (> 100 mil ciclos GCD). Devido à baixa capacidade de armazenamento de Energia dos eletrodos mencionados (AISI:ROMWCNT), realizou-se a síntese de óxidos metálicos, especificamente óxido de níquel (NiO), combinado com os eletrodos à base de nanotubos de carbono, sintetizados no capítulo 3, denominado de AISI:CNT-NiO. Os processos de síntese do NiO foram realizados por processos térmicos otimizados, ou seja, que consiste apenas na imersão dos eletrodos à base de carbono em solução de nitrato de níquel 0,1M Ni(NO₃)₂ diluído em etanol (C₂H₅OH) e, posteriormente calcinado em muflas térmicas a 350°C por 1 hora. Esse processo permite realizar a calcinação em várias amostras (eletrodos) ao mesmo tempo, produzindo uma quantidade grande de amostras em curto prazo de tempo. O novo material (AISI:CNT-NiO) passou a apresentar uma capacitância altíssima (~ 1200F/g), o equivalente a um aumento de ~ 30000% comparado com os eletrodos AISI:ROMWCNT. Vale ressaltar, que os eletrólitos utilizados foram em meio aquosos (1M Li₂SO₄) por serem menos nocivos, não inflamáveis e possuir bom comportamento eletroquímico combinado com os tamanhos de poros (mesoporos) dos CNT.

Desta forma, portanto, devido aos resultados obtidos, conclui-se que o nanocompósito (AISI:CNT-NiO) possui características promissoras para o emprego no

desenvolvimento de dispositivos capacitores eletroquímicos de alta densidade de Potência e Energia.

Como perspectivas futuras, estudos mais eficientes de funcionalização dos eletrodos AISI:ROMWCNT podem ser realizados para promover um aumento significativo no que tange ao aumento da área eletroquimicamente ativa. Este aumento produzirá um resultado melhor, visto que o eletrólito e os óxidos metálicos, penetrará mais os nanotubos de carbono, aumentando assim, a capacidade de armazenamento de Energia. Além disso, outros suportes (alumínio, cobre, folha de níquel, fibras de carbono), eletrólitos e óxidos metálicos devem ser explorados para a decoração dos AISI:ROMWCNT em busca de melhores resultados para aplicação em armazenadores de Energia.

6. Referências bibliográficas

- [1] R.A. da S. Matos, L. Santini, F.K. Soares, Balanço Energético Nacional 2018: Ano base 2017, (2018) 292. http://www.epe.gov.br/pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/balanco-energetico-nacional-ben.
- [2] Projeção do EPE para 2050 é de que consumo de energia elétrica triplique no Brasil, Assoc. Bras. das Instituições Pesqui. Tecnológica e Inovação. (2014). https://portal.abipti.org.br/projecao-do-epe-para-2050e-de-que-consumo-de-energia-eletrica-triplique-no-brasil/ (acessado 13 de março de 2019).
- [3] Os 5 países que mais investem em Energias Renováveis, Instalo Sol. (2018). https://www.instalosolar.com.br/blog-instalo-solar/os-5-paises-que-mais-investem-em-energias-renovaveis (acessado 13 de março de 2019).
- [4] Geração solar: conheça as 5 potências mundiais, Terra e sol Energ. (2017). https://www.terraesolenergia.com.br/blog/geracao-solar-conheca-as-5-potencias-mundiais/.
- [5] J.B. Lee, B. Fischer, 9% of solar homes are doing something utilities love. Will others follow?, Oracle Util. Blog. (2014). https://blogs.oracle.com/utilities/solar-homes-utilities-love (acessado 12 de março de 2019).
- [6] F. Béguin, E. Frackowiak, orgs., Supercapacitors: Materials, Systems, and Applications, John Wiley & Sons, 2013. doi:10.1002/9783527646661.
- [7] B. E. Conway, Electrochemical Supercapacitors: Scientific Fundamentals and Technological Applications, Springer US, New York, 1999. doi:10.1007/978-1-4757-3058-6.
- [8] R. Vicentini, L.H. Costa, W. Nunes, O. Vilas Boas, D.M. Soares, T.A. Alves, C. Real, C. Bueno, A.C. Peterlevitz, H. Zanin, Direct growth of mesoporous Carbon on aluminum foil for supercapacitors devices, J. Mater. Sci. Mater. Electron. 29 (2018) 10573–10582. doi:10.1007/s10854-018-9121-1.
- [9] W.G. Nunes, L.M. Da Silva, R. Vicentini, B.G.A. Freitas, L.H. Costa, A.M. Pascon, H. Zanin, Nickel oxide nanoparticles supported onto oriented multi-walled carbon nanotube as electrodes for electrochemical capacitors, Electrochim. Acta. (2019). doi:10.1016/j.electacta.2018.12.102.
- [10] R. Vicentini, W.G. Nunes, L.H. Costa, A. Pascon, L.M. Da Silva, M. Baldan, H. Zanin, Environmentally friendly functionalization of porous carbon electrodes for aqueous-based electrochemical capacitors, IEEE Trans. Nanotechnol. (2019). doi:10.1109/TNANO.2018.2878663.
- [11] W.G. Nunes, R. Vicentini, L.M. Da Silva, L.H. Costa, H. Zanin, T. Tadeu, Surface and Electrochemical Properties of Radially Oriented Multiwalled Carbon Nanotubes Grown on Stainless Steel Mesh, J. Electrochem. Soc. 165 (2018) A3684–A3696. doi:10.1149/2.022816jes.
- [12] J.R. Franco, Caracterização Eletroquímica de Material Ativo de Eletrodo de Supercapacitor Baseado em Nanocompósito de Nanotubos de Carbono e Óxido de Níquel, Universidade Federal de Viçosa, 2015.
- [13] F. Beguin, E. Frackowiak, Carbons for electrochemical energy storage and conversion systems, 2009.
- [14] L.L. Zhang, X.S. Zhao, Carbon-based materials as supercapacitor electrodes, Chem. Soc. Rev. 38 (2009) 2520. doi:10.1039/b813846j.
- [15] O. Stern, Zur Theorie der Elektrolytischen Doppelschicht, Zeitschrift fur Elektrochemie. 30 (1924) 508–516. doi:10.1002/bbpc.192400182.
- [16] G. Uehara, G.; Gillman, The mineralogy, chemistry, and physics of tropical soils with variable charge clays, Westview Press Inc., Boulder, Colorado, 1981.
- [17] Q. Wei, F. Xiong, S. Tan, L. Huang, E.H. Lan, B. Dunn, L. Mai, Porous One-Dimensional Nanomaterials: Design, Fabrication and Applications in Electrochemical Energy Storage, Adv. Mater. (2017). doi:10.1002/adma.201602300.
- [18] S.H. Joo, S.J. Choi, I. Oh, J. Kwak, Z. Liu, O. Terasaki, R. Ryoo, Ordered nanoporous arrays of carbon supporting high dispersions of platinum nanoparticles, Nature. (2001). doi:10.1038/35084046.

- [19] S.W. Lee, B.S. Kim, S. Chen, Y. Shao-Horn, P.T. Hammond, Layer-by-layer assembly of all carbon nanotube ultrathin films for electrochemical applications, J. Am. Chem. Soc. (2009). doi:10.1021/ja807059k.
- [20] B. Wang, J. Cheng, Y. Wu, D. Wang, D. He, Electrochemical performance of carbon/Ni composite fibers from electrospinning as anode material for lithium ion batteries, J. Mater. Chem. A. 1 (2013) 1368–1373. doi:10.1039/C2TA00487A.
- [21] R.R. Salunkhe, K. Jang, S.W. Lee, S. Yu, H. Ahn, Binary metal hydroxide nanorods and multi-walled carbon nanotube composites for electrochemical energy storage applications, J. Mater. Chem. (2012). doi:10.1039/c2jm32638h.
- [22] H. Fan, H. Wang, N. Zhao, X. Zhang, J. Xu, Hierarchical nanocomposite of polyaniline nanorods grown on the surface of carbon nanotubes for high-performance supercapacitor electrode, J. Mater. Chem. (2012). doi:10.1039/c1jm14311e.
- [23] A. Burke, Ultracapacitors: Why, how, and where is the technology, J. Power Sources. 91 (2000) 37–50. doi:10.1016/S0378-7753(00)00485-7.
- [24] X.L. Chen, W.S. Li, C.L. Tan, W. Li, Y.Z. Wu, Improvement in electrochemical capacitance of carbon materials by nitric acid treatment, J. Power Sources. (2008). doi:10.1016/j.jpowsour.2008.05.073.
- [25] Marin S. Halper, J.C. Ellenbogen, Supercapacitors: A Brief Overview, MITRE Nanosystems Group, Virginia, USA, 2006. tp://www.mitre.org/tech/nanotech.
- [26] C. Zhong, Y. Deng, W. Hu, J. Qiao, L. Zhang, J. Zhang, A review of electrolyte materials and compositions for electrochemical supercapacitors, Chem. Soc. Rev. 44 (2015) 7484–7539. doi:10.1039/c5cs00303b.
- [27] A. Lasia, Electrochemical Impedance Spectroscopy and its Applications, Springer-Verlag, New York, 2014. doi:10.1007/978-1-4614-8933-7.
- [28] S. Roy, M. David-Pur, Y. Hanein, Carbon nanotube growth inhibition in floating catalyst based chemical vapor deposition and its application in flexible circuit fabrication, Carbon N. Y. 116 (2017) 40–49. doi:10.1016/j.carbon.2017.01.100.
- [29] L.M. Da Silva, L.A. De Faria, J.F.C. Boodts, Determination of the morphology factor of oxide layers, Electrochim. Acta. 47 (2001) 395–403. doi:10.1016/S0013-4686(01)00738-1.
- [30] J.V.S. Moreira, E.J. Corat, P.W. May, L.D.R. Cardoso, P.A. Lelis, H. Zanin, Freestanding Aligned Multiwalled Carbon Nanotubes for Supercapacitor Devices, J. Electron. Mater. 45 (2016) 5781–5788. doi:10.1007/s11664-016-4817-6.
- [31] A.C. Dupuis, The catalyst in the CCVD of carbon nanotubes-a review, Prog. Mater. Sci. 50 (2005) 929–961. doi:10.1016/j.pmatsci.2005.04.003.
- [32] L. jun Wang, J. peng Yu, K. chih Chou, S. Seetharaman, Effects of MgO and Al2O3Addition on Redox State of Chromium in CaO-SiO2-CrOxSlag System by XPS Method, Metall. Mater. Trans. B Process Metall. Mater. Process. Sci. 46 (2015) 1802–1808. doi:10.1007/s11663-015-0353-7.
- [33] C. Pereira, A.M. Pereira, P. Quaresma, P.B. Tavares, E. Pereira, J.P. Araújo, C. Freire, Superparamagnetic γ-Fe2O3@SiO2nanoparticles: A novel support for the immobilization of [VO(acac)2], Dalt. Trans. 39 (2010) 2842–2854. doi:10.1039/b920853d.
- [34] S. Karthikeyan, C.J. Magthalin, A.B. Mandal, G. Sekaran, Controlled synthesis and characterization of electron rich iron(iii) oxide doped nanoporous activated carbon for the catalytic oxidation of aqueous ortho phenylene diamine, RSC Adv. 4 (2014) 19183–19195. doi:10.1039/C4RA00754A.
- [35] L. Fan, P.F. Liu, X. Yan, L. Gu, Z.Z. Yang, H.G. Yang, S. Qiu, X. Yao, Atomically isolated nickel species anchored on graphitized carbon for efficient hydrogen evolution electrocatalysis, Nat. Commun. 7 (2016). doi:10.1038/ncomms10667.
- [36] H. Ago, T. Kugler, F. Cacialli, W.R. Salaneck, M.S.P. Shaffer, A.H. Windle, R.H. Friend, Work Functions and Surface Functional Groups of Multiwall Carbon Nanotubes, J. Phys. Chem. B. 103 (1999) 8116–8121. doi:10.1021/jp991659y.
- [37] V. Datsyuk, M. Kalyva, K. Papagelis, J. Parthenios, D. Tasis, A. Siokou, I. Kallitsis, C. Galiotis, Chemical oxidation of multiwalled carbon nanotubes, Carbon N. Y. 46 (2008) 833–840. doi:10.1016/j.carbon.2008.02.012.

- [38] T.A. Silva, H. Zanin, E. Saito, R.A. Medeiros, F.C. Vicentini, E.J. Corat, O. Fatibello-Filho, Electrochemical behaviour of vertically aligned carbon nanotubes and graphene oxide nanocomposite as electrode material, Electrochim. Acta. 119 (2014) 114–119. doi:10.1016/j.electacta.2013.12.024.
- [39] A.C. Ferrari, D.M. Basko, Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of graphene, Nat. Nanotechnol. 8 (2013) 235–246. doi:10.1038/nnano.2013.46.
- [40] L.M. Malard, M.A. Pimenta, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus, Raman spectroscopy in graphene, Phys. Rep. 473 (2009) 51–87. doi:10.1016/j.physrep.2009.02.003.
- [41] C. Thomsen, S. Reich, Double resonant raman scattering in graphite, Phys. Rev. Lett. 85 (2000) 5214–5217. doi:10.1103/PhysRevLett.85.5214.
- [42] S. Piscanec, M. Lazzeri, F. Mauri, A.C. Ferrari, J. Robertson, Kohn anomalies and electron-phonon interactions in graphite, Phys. Rev. Lett. 93 (2004). doi:10.1103/PhysRevLett.93.185503.
- [43] A.O. Lobo, S.C. Ramos, E.F. Antunes, F.R. Marciano, V.J. Trava-Airoldi, E.J. Corat, Fast functionalization of vertically aligned multiwalled carbon nanotubes using oxygen plasma, Mater. Lett. 70 (2012) 89–93. doi:10.1016/j.matlet.2011.11.071.
- [44] L.G. Cançado, A. Jorio, E.H.M. Ferreira, F. Stavale, C.A. Achete, R.B. Capaz, M.V.O. Moutinho, A. Lombardo, T.S. Kulmala, A.C. Ferrari, Quantifying defects in graphene via Raman spectroscopy at different excitation energies, Nano Lett. 11 (2011) 3190–3196. doi:10.1021/nl201432g.
- [45] E.F. Antunes, A.O. Lobo, E.J. Corat, V.J. Trava-Airoldi, Influence of diameter in the Raman spectra of aligned multi-walled carbon nanotubes, Carbon N. Y. 45 (2007) 913–921. doi:10.1016/j.carbon.2007.01.003.
- [46] E.F. Antunes, A.O. Lobo, E.J. Corat, V.J. Trava-Airoldi, A.A. Martin, C. Veríssimo, Comparative study of first- and second-order Raman spectra of MWCNT at visible and infrared laser excitation, Carbon N. Y. 44 (2006) 2202–2211. doi:10.1016/j.carbon.2006.03.003.
- [47] L.G. Cançado, A. Jorio, M.A. Pimenta, Measuring the absolute Raman cross section of nanographites as a function of laser energy and crystallite size, Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys. 76 (2007). doi:10.1103/PhysRevB.76.064304.
- [48] I. Pócsik, M. Hundhausen, M. Koós, L. Ley, Origin of the D peak in the Raman spectrum of microcrystalline graphite, J. Non. Cryst. Solids. 227–230 (1998) 1083–1086. doi:10.1016/S0022-3093(98)00349-4.
- [49] L.G. Cançado, K. Takai, T. Enoki, M. Endo, Y.A. Kim, H. Mizusaki, N.L. Speziali, A. Jorio, M.A. Pimenta, Measuring the degree of stacking order in graphite by Raman spectroscopy, Carbon N. Y. 46 (2008) 272– 275. doi:10.1016/j.carbon.2007.11.015.
- [50] C. Casiraghi, S. Pisana, K.S. Novoselov, A.K. Geim, A.C. Ferrari, Raman fingerprint of charged impurities in graphene, Appl. Phys. Lett. 91 (2007). doi:10.1063/1.2818692.
- [51] E.R. Faria, F.M. Ribeiro, D. V. Franco, L.M. Da Silva, Fabrication and characterisation of a mixed oxidecovered mesh electrode composed of NiCo2O4and its capability of generating hydroxyl radicals during the oxygen evolution reaction in electrolyte-free water, J. Solid State Electrochem. 22 (2018) 1289–1302. doi:10.1007/s10008-017-3815-9.
- [52] R. de Levie, On porous electrodes in electrolyte solutions. I. Capacitance effects, Electrochim. Acta. 8 (1963) 751–780. doi:10.1016/0013-4686(63)80042-0.
- [53] E. Barsoukov, J.R. Macdonald, Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment, and Applications, Wiley, 2005. doi:10.1002/0471716243.
- [54] C. Te Hsieh, W.Y. Chen, Y.S. Cheng, Influence of oxidation level on capacitance of electrochemical capacitors fabricated with carbon nanotube/carbon paper composites, Electrochim. Acta. 55 (2010) 5294– 5300. doi:10.1016/j.electacta.2010.04.085.
- [55] W. Schmickler, Electrode Kinetics for Chemists, Chemical Engineers, and Material Scientists. Von E. Gileadi. VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim/VCH Publishers, New York, 1993. 597 S., geb. 189.00 DM. ISBN 3-527-89561-2/1-56081-561-2, Angew. Chemie. 106 (1993) 839. doi:10.1002/ange.19941060745.
- [56] D. Qu, Studies of the activated carbons used in double-layer supercapacitors, J. Power Sources. 109 (2002) 403–411. doi:10.1016/S0378-7753(02)00108-8.

- [57] A.G. Pandolfo, A.F. Hollenkamp, Carbon properties and their role in supercapacitors, J. Power Sources. 157 (2006) 11–27. doi:10.1016/j.jpowsour.2006.02.065.
- [58] A. Ghosh, Y.H. Lee, Carbon-based electrochemical capacitors, ChemSusChem. 5 (2012) 480–499. doi:10.1002/cssc.201100645.
- [59] B.E. Conway, V. Birss, J. Wojtowicz, The role and utilization of pseudocapacitance for energy storage by supercapacitors, J. Power Sources. 66 (1997) 1–14. doi:10.1016/S0378-7753(96)02474-3.
- [60] B.E. Conway, Transition from "Supercapacitor" to "Battery" Behavior in Electrochemical Energy Storage, J. Electrochem. Soc. 138 (1991) 1539. doi:10.1149/1.2085829.
- [61] B. V. Tilak, C.P. Chen, S.K. Rangarajan, A model to characterize the impedance of electrochemical capacitors arising from reactions of the type Oad + n e- {leftwards paired arrows} Rad, J. Electroanal. Chem. 324 (1992) 405–414. doi:10.1016/0022-0728(92)80060-H.
- [62] S. Sarangapani, B. V Tilak, C. -P. Chen, Materials for Electrochemical Capacitors: Theoretical and Experimental Constraints, J. Electrochem. Soc. 143 (1996) 3791–3799. doi:10.1149/1.1837291.
- [63] S. Fletcher, V.J. Black, I. Kirkpatrick, A universal equivalent circuit for carbon-based supercapacitors, J. Solid State Electrochem. 18 (2014) 1377–1387. doi:10.1007/s10008-013-2328-4.
- [64] M. Itagaki, S. Suzuki, I. Shitanda, K. Watanabe, H. Nakazawa, Impedance analysis on electric double layer capacitor with transmission line model, J. Power Sources. 164 (2007) 415–424. doi:10.1016/j.jpowsour.2006.09.077.
- [65] B.E. Conway, W.G. Pell, Power limitations of supercapacitor operation associated with resistance and capacitance distribution in porous electrode devices, in: J. Power Sources, 2002: p. 169–181. doi:10.1016/S0378-7753(01)00936-3.
- [66] J. Kang, J. Wen, S.H. Jayaram, A. Yu, X. Wang, Development of an equivalent circuit model for electrochemical double layer capacitors (EDLCs) with distinct electrolytes, Electrochim. Acta. 115 (2014) 587–598. doi:10.1016/j.electacta.2013.11.002.
- [67] H.K. Song, H.Y. Hwang, K.H. Lee, L.H. Dao, Effect of pore size distribution on the frequency dispersion of porous electrodes, Electrochim. Acta. 45 (2000) 2241–2257. doi:10.1016/S0013-4686(99)00436-3.
- [68] H. Keiser, K.D. Beccu, M.A. Gutjahr, Abschätzung der porenstruktur poröser elektroden aus impedanzmessungen, Electrochim. Acta. 21 (1976) 539–543. doi:10.1016/0013-4686(76)85147-X.
- [69] V.F. Lvovich, Impedance Spectroscopy: Applications to Electrochemical and Dielectric Phenomena, 2012. doi:10.1002/9781118164075.
- [70] M. Musiani, M. Orazem, B. Tribollet, V. Vivier, Impedance of blocking electrodes having parallel cylindrical pores with distributed radii, Electrochim. Acta. 56 (2011) 8014–8022. doi:10.1016/j.electacta.2010.12.004.
- [71] Z. Kerner, T. Pajkossy, On the origin of capacitance dispersion of rough electrodes, Electrochim. Acta. 46 (2000) 207–211. doi:10.1016/S0013-4686(00)00574-0.
- [72] T. Pajkossy, Impedance of rough capacitive electrodes, J. Electroanal. Chem. 364 (1994) 111–125. doi:https://doi.org/10.1016/0022-0728(93)02949-I.
- [73] F.M. de Oliveira, T. de J. Guedes, A.B. Lima, L.M. Da Silva, W.T.P. dos Santos, Alternative method to obtain the Tafel plot for simple electrode reactions using batch injection analysis coupled with multiplepulse amperometric detection, Electrochim. Acta. 242 (2017) 180–186. doi:10.1016/j.electacta.2017.05.018.
- [74] C.-W. Huang, H. Teng, Influence of Carbon Nanotube Grafting on the Impedance Behavior of Activated Carbon Capacitors, J. Electrochem. Soc. 155 (2008) A739–A744. doi:10.1149/1.2965503.
- [75] H. Pan, J. Li, Y.P. Feng, Carbon nanotubes for supercapacitor, Nanoscale Res. Lett. 5 (2010) 654–668. doi:10.1007/s11671-009-9508-2.
- [76] E. Lim, H. Kim, C. Jo, J. Chun, K. Ku, S. Kim, H.I. Lee, I.S. Nam, S. Yoon, K. Kang, J. Lee, Advanced hybrid supercapacitor based on a mesoporous niobium pentoxide/carbon as high-performance anode, ACS Nano. 8 (2014) 8968–8978. doi:10.1021/nn501972w.
- [77] P. Simon, T. Brousse, F. Favier, Supercapacitors Based on Carbon or Pseudocapacitive Materials, Wiley-ISTE, 2017. doi:10.1002/9781119007333.
- [78] A. Eftekhari, From pseudocapacitive redox to intermediary adsorption in oxygen evolution reaction, Mater. Today Chem. 4 (2017) 117–132. doi:10.1016/j.mtchem.2017.03.003.
- [79] I. Epelboin, M. Keddam, J.C. Lestrade, Faradaic impedances and intermediates in electrochemical reactions, Faraday Discuss. Chem. Soc. 56 (1973) 264–275. doi:10.1039/DC9735600264.
- [80] T.Y. Ma, S. Dai, M. Jaroniec, S.Z. Qiao, Metal-organic framework derived hybrid Co3O4-carbon porous nanowire arrays as reversible oxygen evolution electrodes, J. Am. Chem. Soc. 136 (2014) 13925–13931. doi:10.1021/ja5082553.
- [81] J. Huang, B.G. Sumpter, V. Meunier, Theoretical Model for Nanoporous Carbon Supercapacitors, Angew. Chemie. 120 (2008) 530–534. doi:10.1002/ange.200703864.
- [82] M.H. Kim, K.B. Kim, S.M. Park, K.C. Roh, Hierarchically structured activated carbon for ultracapacitors, Sci. Rep. 6 (2016). doi:10.1038/srep21182.
- [83] M. Salanne, B. Rotenberg, K. Naoi, K. Kaneko, P.-L. Taberna, C.P. Grey, B. Dunn, P. Simon, Efficient storage mechanisms for building better supercapacitors, Nat. Energy. 1 (2016) 16070. doi:10.1038/nenergy.2016.70.
- [84] C. Bittencourt, A. Felten, J. Ghijsen, J.J. Pireaux, W. Drube, R. Erni, G. Van Tendeloo, Decorating carbon nanotubes with nickel nanoparticles, Chem. Phys. Lett. 436 (2007) 368–372. doi:10.1016/j.cplett.2007.01.065.
- [85] V. Georgakilas, D. Gournis, V. Tzitzios, L. Pasquato, D.M. Guldi, M. Prato, Decorating carbon nanotubes with metal or semiconductor nanoparticles, J. Mater. Chem. 17 (2007) 2679–2694. doi:10.1039/b700857k.
- [86] X. Cui, F. Hu, W. Wei, W. Chen, Dense and long carbon nanotube arrays decorated with Mn3O4nanoparticles for electrodes of electrochemical supercapacitors, Carbon N. Y. 49 (2011) 1225–1234. doi:10.1016/j.carbon.2010.11.039.
- [87] A. Eftekhari, M. Mohamedi, Tailoring pseudocapacitive materials from a mechanistic perspective, Mater. Today Energy. 6 (2017) 211–229. doi:10.1016/j.mtener.2017.10.009.
- [88] N.W. Duffy, W. Baldsing, A.G. Pandolfo, The nickel-carbon asymmetric supercapacitor-Performance, energy density and electrode mass ratios, Electrochim. Acta. 54 (2008) 535–539. doi:10.1016/j.electacta.2008.07.047.
- [89] N. Tang, X. Tian, C. Yang, Z. Pi, Facile synthesis of [alpha]-MnO2 nanostructures for supercapacitors, Mater. Res. Bull. 44 (2009) 2062–2067. doi:10.1016/j.materresbull.2009.07.012.
- [90] H. Wang, Y. Liang, T. Mirfakhrai, Z. Chen, H.S. Casalongue, H. Dai, Advanced asymmetrical supercapacitors based on graphene hybrid materials, Nano Res. 4 (2011) 729–736. doi:10.1007/s12274-011-0129-6.
- [91] D.P. Dubal, P. Gomez-Romero, B.R. Sankapal, R. Holze, Nickel cobaltite as an emerging material for supercapacitors: An overview, Nano Energy. 11 (2015) 377–399. doi:10.1016/j.nanoen.2014.11.013.
- [92] H. Zanin, P.W. May, M.H.M.O. Hamanaka, E.J. Corat, Field emission from hybrid diamond-like carbon and carbon nanotube composite structures, ACS Appl. Mater. Interfaces. 5 (2013) 12238–12243. doi:10.1021/am403386a.
- [93] H. Zanin, P.W. May, D.J. Fermin, D. Plana, S.M.C. Vieira, W.I. Milne, E.J. Corat, Porous boron-doped diamond/carbon nanotube electrodes, ACS Appl. Mater. Interfaces. 6 (2014) 990–995. doi:10.1021/am4044344.
- [94] N. Mironova-Ulmane, A. Kuzmin, I. Steins, J. Grabis, I. Sildos, M. Pärs, Raman scattering in nanosized nickel oxide NiO, J. Phys. Conf. Ser. 93 (2007). doi:10.1088/1742-6596/93/1/012039.
- [95] D.Q. Yang, E. Sacher, Carbon is X-ray photoemission line shape analysis of highly oriented pyrolytic graphite: The influence of structural damage on peak asymmetry, Langmuir. 22 (2006) 860–862. doi:10.1021/la052922r.
- [96] H. Zanin, C.M.R. Rosa, N. Eliaz, P.W. May, F.R. Marciano, A.O. Lobo, Assisted deposition of nanohydroxyapatite onto exfoliated carbon nanotube oxide scaffolds, Nanoscale. 7 (2015) 10218–10232. doi:10.1039/c4nr07317g.
- [97] XPS Simplified Nickel, Thermo Fish. Sci. ([s.d.]). https://xpssimplified.com/elements/nickel.php.

- [98] P. Ayala, F.L. Freire, L. Gu, D.J. Smith, I.G. Solórzano, D.W. Macedo, J.B.V. Sande, H. Terrones, J. Rodriguez-Manzo, M. Terrones, Decorating carbon nanotubes with nanostructured nickel particles via chemical methods, Chem. Phys. Lett. 431 (2006) 104–109. doi:10.1016/j.cplett.2006.09.039.
- [99] S. SASAKI, K. FUJINO, Y. TAKÉUCHI, X-Ray Determination of Electron-Density Distributions in Oxides, MgO, MnO, CoO, and NiO, and Atomic Scattering Factors of their Constituent Atoms, Proc. Japan Acad. Ser. B Phys. Biol. Sci. 55 (1979) 43–48. doi:10.2183/pjab.55.43.
- [100] C. Du, N. Pan, High power density supercapacitor electrodes of carbon nanotube films by electrophoretic deposition, Nanotechnology. 17 (2006) 5314–5318. doi:10.1088/0957-4484/17/21/005.
- [101] S. Boukhalfa, K. Evanoff, G. Yushin, Atomic layer deposition of vanadium oxide on carbon nanotubes for high-power supercapacitor electrodes, Energy Environ. Sci. 5 (2012) 6872–6879. doi:10.1039/c2ee21110f.
- [102] M.M. Shaijumon, F.S. Ou, L. Ci, P.M. Ajayan, Synthesis of hybrid nanowire arrays and their application as high power supercapacitor electrodes, Chem. Commun. (2008) 2373–2375. doi:10.1039/b800866c.
- [103] X. Liu, P.G. Pickup, Ru oxide supercapacitors with high loadings and high power and energy densities, J. Power Sources. 176 (2008) 410–416. doi:10.1016/j.jpowsour.2007.10.076.
- [104] C.D. Lokhande, D.P. Dubal, O.S. Joo, Metal oxide thin film based supercapacitors, Curr. Appl. Phys. 11 (2011) 255–270. doi:10.1016/j.cap.2010.12.001.
- [105] W. Deng, X. Ji, Q. Chen, C.E. Banks, Electrochemical capacitors utilising transition metal oxides: An update of recent developments, RSC Adv. 1 (2011) 1171–1178. doi:10.1039/c1ra00664a.
- [106] I.-H. Kim, J.-H. Kim, K.-B. Kim, Electrochemical Characterization of Electrochemically Prepared Ruthenium Oxide/Carbon Nanotube Electrode for Supercapacitor Application, Electrochem. Solid-State Lett. 8 (2005) A369. doi:10.1149/1.1925067.
- [107] Y. Wang, D. Zhou, D. Zhao, M. Hou, C. Wang, Y. Xia, High Performance Hybrid Supercapacitor Based on Graphene-Supported Ni(OH)2-Nanowires and Ordered Mesoporous Carbon CMK-5, J. Electrochem. Soc. 160 (2012) A98–A104. doi:10.1149/2.012302jes.
- [108] B.K. Kim, V. Chabot, A. Yu, Carbon nanomaterials supported Ni(OH)2/NiO hybrid flower structurefor supercapacitor, Electrochim. Acta. 109 (2013) 370–380. doi:10.1016/j.electacta.2013.07.119.
- [109] W.G. Pell, B.E. Conway, Analysis of power limitations at porous supercapacitor electrodes under cyclic voltammetry modulation and dc charge, J. Power Sources. 96 (2001) 57–67. doi:10.1016/S0378-7753(00)00682-0.
- [110] P. Lin, Q. She, B. Hong, X. Liu, Y. Shi, Z. Shi, M. Zheng, Q. Dong, The Nickel Oxide/CNT Composites with High Capacitance for Supercapacitor, J. Electrochem. Soc. 157 (2010) A818. doi:10.1149/1.3425624.
- [111] A.L. Brisse, P. Stevens, G. Toussaint, O. Crosnier, T. Brousse, Ni(OH)2and NiO based composites: Battery type electrode materials for hybrid supercapacitor devices, Materials (Basel). 11 (2018). doi:10.3390/ma11071178.
- [112] G.W. Yang, C.L. Xu, H.L. Li, Electrodeposited nickel hydroxide on nickel foam with ultrahigh capacitance, Chem. Commun. (2008) 6537–6539. doi:10.1039/b815647f.
- [113] L. Cao, F. Xu, Y.Y. Liang, H.L. Li, Preparation of the novel nanocomposite Co(OH)2/ultra-stable Y zeolite and its application as a supercapacitor with high energy density, Adv. Mater. 16 (2004) 1853–1857. doi:10.1002/adma.200400183.
- [114] S. Trasatti, Physical electrochemistry of ceramic oxides, Electrochim. Acta. 36 (1991) 225–241. doi:10.1016/0013-4686(91)85244-2.
- [115] S. Ardizzone, G. Fregonara, S. Trasatti, "Inner" and "outer" active surface of RuO2electrodes, Electrochim. Acta. 35 (1990) 263–267. doi:10.1016/0013-4686(90)85068-X.
- [116] J.J.S. Teles, E.R. Faria, D. V. Franco, L.M. da Silva, Inner and outer surface areas, electrochemical porosity, and morphology factor of mixed oxide-covered mesh electrodes with a nominal composition of MOME-Sn0.5IrxRu(0.5-x)O2, Int. J. Electrochem. Sci. 12 (2017) 1755–1773. doi:10.20964/2017.03.34.
- [117] L.M. Gassa, J.R. Vilche, M. Ebert, K. Jüttner, W.J. Lorenz, Electrochemical impedance spectroscopy on porous electrodes, J. Appl. Electrochem. 20 (1990) 677–685. doi:10.1007/BF01008882.