

UNIVERSIDADE FEDERAL DOS VALES DO JEQUITINHONHA E MUCURI

Programa de Pós-Graduação em Química - PPGQ

Cássio Murilo Rodrigues Moreira

**ANÁLISE ELETROQUÍMICA DE DISPOSITIVOS DE ARMAZENAMENTO DE
ENERGIA DO TIPO SUPERCAPACITOR COMPOSTOS POR ÓXIDOS
METÁLICOS MISTOS DE NÍQUEL, COBALTO E FERRO PREPARADOS EM
DIFERENTES CONDIÇÕES TÉRMICAS**

Diamantina

2020

Cássio Murilo Rodrigues Moreira

**ANÁLISE ELETROQUÍMICA DE DISPOSITIVOS DE ARMAZENAMENTO DE
ENERGIA DO TIPO SUPERCAPACITOR COMPOSTOS POR ÓXIDOS
METÁLICOS MISTOS DE NÍQUEL, COBALTO E FERRO PREPARADOS EM
DIFERENTES CONDIÇÕES TÉRMICAS**

Dissertação apresentada ao programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri, como requisito para obtenção do título de Mestre.

Orientador: Prof. Dr. Leonardo Morais da Silva

Diamantina

2020

Elaborado com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

M838a

Moreira, Cássio Murilo Rodrigues

Análise eletroquímica de dispositivos de armazenamento de energia do tipo supercapacitor compostos por óxidos metálicos mistos de níquel, cobalto e ferro preparados em diferentes condições térmicas / Cássio Murilo Rodrigues Moreira, 2020.

98 p. il.

Orientador: Leonardo Morais da Silva

Dissertação (Mestrado- Programa de Pós-Graduação em Química)
Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri,
Diamantina, 2020.

1. Supercapacitor. 2. Capacitor eletroquímico. 3. Oxidos mistos ternários. 4. Ferrita ternária. 5. Filmes finos. I. Silva, Leonardo Morais da. II. Título. III. Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri.

CDD 540



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DOS VALES DO JEQUITINHONHA E MUCURI

CÁSSIO MURILO RODRIGUES MOREIRA

**ANÁLISE ELETROQUÍMICA DE DISPOSITIVOS DE ARMAZENAMENTO DE ENERGIA DO TIPO
SUPERCAPACITOR COMPOSTOS POR ÓXIDOS METÁLICOS MISTOS DE NÍQUEL, COBALTO E FERRO
PREPARADOS EM DIFERENTES CONDIÇÕES TÉRMICAS**

Dissertação apresentada ao programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri, nível de Mestrado, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Química.

Orientador: Prof. Leonardo Morais da Silva

Data de aprovação 12/08/2020.

Prof. Leonardo Morais da Silva - (UFVJM)

Prof. Manoel José Mendes Pires - (UFVJM)

Prof. Lindomar Gomes de Sousa - (UFVJM)



Documento assinado eletronicamente por **Leonardo Morais da Silva, Servidor**, em 12/08/2020, às 18:30, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Manoel Jose Mendes Pires, Servidor**, em 12/08/2020, às 21:24, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Lindomar Gomes de Sousa, Servidor**, em 12/08/2020, às 21:25, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://sei.ufvjm.edu.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **0148813** e o código CRC **3FFDA824**.

https://sei.ufvjm.edu.br/sei/controlador.php?acao=documento_imprimir_web&acao_origem=arvore_visualizar&id_documento=164257&infra_siste... 1/2

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, por ter me mantido forte, saudável e ter me permitido concluir mais esta etapa da minha vida.

Agradeço aos meus pais Joana D'arc Rodrigues Ferreira e Cássio Murilo Moreira pelo apoio e pelas condições de desenvolvimento intelectual. Agradeço a minha madrinha Maria das Graças Moreira que desde a infância foi uma segunda mãe para mim e até hoje preza pelo crescimento. Agradeço as minhas irmãs Laísa Raquel Rodrigues Moreira, Jocássia Rodrigues Moreira e Livia Moreira pelo apoio incondicional. Agradeço a todos os amigos pela força e palavras de encorajamento.

Agradeço aos professores do ensino fundamental e médio que me ajudaram me estimularam intelectualmente. Agradeço aos professores de nível superior que me deram embasamento científico para ampliar meus horizontes e crescer academicamente.

Agradeço aos técnicos do LabVale Dilton Martins Pimentel e José Joaquim De Sá Telles por todo suporte oferecido durante todo o período de mestrado. Agradeço a todos os funcionários da manutenção que me permitiram trabalhar em um ambiente limpo e agradável.

Agradeço aos amigos do PPGQ-UFVJM pelo apoio e troca de experiências, em especial a Amanda e Nailma, que acompanharam de perto a minha trajetória. Agradeço aos companheiros do Grupo de Eletroquímica e Química Ambiental – GEQam, Jefferson e Lindomar pelos ensinamentos e apoio.

Em especial, agradeço ao meu orientador Leonardo Morais da Silva, por todo o suporte me oferecido, por me ajudar a superar todas as minhas dificuldades e ter me garantido plenas condições de sucesso. Tenho muito orgulho de ter sido orientado por um profissional tão exemplar.

O presente trabalho foi realizado com apoio da UFVJM através uma bolsa de pesquisa, à qual externo meu agradecimento.

RESUMO

A necessidade de avanços tecnológicos em armazenamento de energia através de fenômenos eletroquímicos, como os capacitores eletroquímicos, fomentam os estudos dos materiais eletródicos que compõem estes dispositivos. Na tentativa de caracterizar um possível material eletródico para capacitores eletroquímicos, óxidos mistos ternários de níquel, cobalto e ferro foram sintetizados em substrato de titânio pelo método de decomposição térmica de nitratos em diferentes condições de temperatura. Análises de voltametria cíclica, carga e descarga galvanostática e espectroscopia de impedância eletroquímica corroboraram para caracterizar os eletrodos confeccionados como dispositivos do tipo capacitivo. A síntese do óxido em 300 °C proporcionou os melhores resultados eletroquímicos. Por voltametria cíclica, o eletrodo confeccionado nesta temperatura exibiu uma capacitância específica de 56 F g⁻¹ e boa retenção de capacitância em altas velocidades de varredura. Através da carga e descarga galvanostática, obteve-se uma capacitância de 87 F g⁻¹ e uma estabilidade cíclica de 66% em 10.000 ciclos. Em caráter estacionário, a espectroscopia de impedância eletroquímica permitiu avaliar a capacitância específica segundo o potencial aplicado, que revelou valores entre 42 e 66 F g⁻¹. Ainda foi feito um estudo sobre as características de difusão no eletrodo, revelando uma condição difusional fickiana. O conjunto destes resultados permite caracterizar o óxido sintetizado como um material promissor para compor os eletrodos de supercapacitores.

Palavras chave: Supercapacitor. Capacitor eletroquímico. Óxidos mistos ternários. Ferrita ternária. Filmes finos.

ABSTRACT

The evolution of technological advances in energy storage through electrochemical elements, such as electrochemical capacitors, foster the study of the electrode materials that make up these devices. In an attempt to characterize a possible electrode material for electrochemical capacitors, mixed ternary oxides of nickel, cobalt and iron were synthesized on titanium substrate by the method of thermal decomposition of nitrates under different temperature conditions. Analysis of cyclic voltammetry, galvanostatic charge and discharge and electrochemical impedance spectroscopy corroborated to characterize the electrodes made as capacitive type devices. The synthesis of the oxide at 300 ° C provided the best electrochemical results. By cyclic voltammetry, the electrode made at this temperature exhibited a specific capacitance of 56 F g⁻¹ and good capacitance retention at high UV lift rates. Through the galvanostatic loading and unloading, a capacitance of 87 F g⁻¹ and a cyclic stability of 66% were obtained in 10,000 cycles. In stationary character, an electrochemical food impedance spectroscopy evaluates a specific capacitance according to the specified potential, which revealed values between 42 and 66 F g⁻¹. A study was also made about the diffusion characteristics in the electrode, revealing a Fickian diffusional condition. The set of these results allows to characterize the synthesized oxide as a promising material to compose the electrodes of supercapacitors.

Keywords: Supercapacitor. Electrochemical capacitor. Mixed ternary oxides. Ternary ferrite. Thin films.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – (a) Capacitor de placas paralelas alimentado por uma bateria. (b) linhas de campo elétrico existente entre as placas.....	26
Figura 2 – Esquema representativo para um supercapacitor de dupla camada elétrica.	28
Figura 3 – Modelos de DCE (a) de Helmholtz-Perrin (b) de Gouy-Chapman (c) de Stern.	31
Figura 4 – Fundamentos de pseudocapacitância.	33
Figura 5 – Supercapacitor Assimétrico. Grafeno/óxido de manganês e carvão ativado.	33
Figura 6 – Representação de um supercapacitor como um circuito equivalente RC.	34
Figura 7 – Voltamogramas típicos para SCDCE, PC e bateria.	36
Figura 8 – Placas de titânio utilizadas como substrato para confecção de eletrodos.	41
Figura 9 – Eletrodo de trabalho: filme de óxido sobre a chapa de titânio.	42
Figura 10 – Célula eletroquímica de 3 eletrodos.	45
Figura 11 – Difractogramas padrões e do material 1.	48
Figura 12 – Estrutura do espinélio. (a) sítio tetraédrico, (b) sítio octaédrico, (c) cúbica de face centrada com suas 8 divisões.....	49
Figura 13 – Estrutura romboédrica da hematita.	50
Figura 14 – Difractogramas padrão e do material 2.	51
Figura 15 – Comparação entre os difratogramas do material 1 e 2.	52
Figura 16 – Imagens de MEV para o Eletrodo 2 e 4.	53
Figura 17 – Mapeamento químico para o eletrodo 2 (a) cobalto, (b) níquel, (c) ferro.....	54
Figura 18 – EDS para o Eletrodo 2. Distribuição de (a) cobalto, (b) níquel.	55
Figura 19 – Voltamogramas cíclicos obtidos para os diferentes eletrodos. Condições: NiCoFe ₂ O ₄ ; NaOH 1 M; T = 24 °C e v = 50 mV s ⁻¹	56
Figura 20 – Voltamograma cíclico para o Eletrodo 2. Bandas redox distribuídas ao longo da janela de trabalho. Condições: NiCoFe ₂ O ₄ ; NaOH 1 M; T = 24 °C e v = 25 mV s ⁻¹	58
Figura 21 – Voltametrias cíclicas para os diversos eletrodos para diferentes velocidades de varredura. Condições: NiCoFe ₂ O ₄ ; NaOH 1 M; T = 24 °C.	61
Figura 22 – Retenção da capacitância específica com o aumento da velocidade de varredura. Condições: NiCoFe ₂ O ₄ ; NaOH 1 M; T = 24 °C.....	62
Figura 23 – Eletrodo 1 – Metodologia de Ardizzone, Fregonara e Trasatti. (1990) (a) em baixas velocidades de varredura e (b) em altas velocidades de varredura.	65
Figura 24 – Eletrodo 2 – Metodologia de Ardizzone, Fregonara e Trasatti. (1990) (a) em baixas velocidades de varredura e (b) em altas velocidades de varredura.	66

Figura 25 – Eletrodo 3 – Metodologia Ardizzone, Fregonara e Trasatti. (1990) (a) em baixas velocidades de varredura e (b) em altas velocidades de varredura.	67
Figura 26 – Região escolhida para aplicar a metodologia de Silva, Faria e Boodts (2001). ...	71
Figura 27 – Metodologia Silva, Faria e Boodts (2001). Voltametrias para os diversos eletrodos. Condições: NiCoFe ₂ O ₄ ; NaOH 1 M; T = 24 °C.....	72
Figura 28 – Eletrodo 1 – Metodologia Silva, Faria e Boodts (2001).....	73
Figura 29 – Eletrodo 2 – Metodologia Silva, Faria e Boodts (2001).....	74
Figura 30 – Eletrodo 3 – Metodologia Silva, Faria e Boodts (2001).....	74
Figura 31 – Voltametria cíclica para o eletrodo 4. Condições: NiCo ₂ O ₄ ; NaOH 1 M; T = 24 °C e $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$	76
Figura 32 – Eletrodo 1 – Resultados de cronoamperometria em tempos curtos.....	77
Figura 33 – Eletrodo 2 – Resultados de cronoamperometria em tempos curtos.....	78
Figura 34 – Eletrodo 3 – Resultados de cronoamperometria em tempos curtos.....	78
Figura 35 – Relação da capacitância da DCE com o degrau de potencial.....	79
Figura 36 – Eletrodo 1 – Validação da Equação de Cottrell.....	80
Figura 37 – Eletrodo 2 – Validação da Equação de Cottrell.....	81
Figura 38 – Eletrodo 3 – Validação da Equação de Cottrell.....	81
Figura 39 – Ensaio de carga e descarga galvanostática.....	83
Figura 40 – Estabilidade cíclica segunda carga e descarga galvanostática. Condições: NiCoFe ₂ O ₄ ; NaOH 1 M; T = 24 °C, $i = 2 \text{ A g}^{-1}$	84
Figura 41 – Resultados de CDG para o eletrodo 2 e 4. Condições: NaOH 1 M, T = 24 °C, $i = 5 \text{ A g}^{-1}$	86
Figura 42 – Gráficos de Nyquist para os eletrodos no potencial de 0 V.....	87
Figura 43 – Exemplo de cálculo da capacitância do sistema eletroquímico. Eletrodo 2, aplicando um potencial de 0 V.....	88
Figura 44 – Capacitância específica vs. potencial aplicado.....	90
Figura 45 – Comparação dos resultados de EIE para o eletrodo 2 e 4.	91

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Composição e temperatura de preparo dos eletrodos.	43
Tabela 2 – Materiais para análises de difratometria de raios-x.	47
Tabela 3 – Resultados de EDS para o eletrodo 2.	54
Tabela 4 – Resultados de EDS para o eletrodo 4.	55
Tabela 5 – Limites dos domínios de estabilidade relativa para sólidos.	57
Tabela 6 – Parâmetros obtidos via metodologia Trasatti.	68
Tabela 7 – Parâmetros obtidos pela metodologia de Silva, Faria e Boodts (2001).	75
Tabela 8 – Parâmetros eletroquímicos obtidos por EIE.	89

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	17
2	OBJETIVOS.....	21
2.1	Objetivo geral.....	21
2.2	Objetivos específicos	21
3	REVISÃO DA LITERATURA.....	23
3.1	Histórico de dispositivos de armazenamento de energia.....	24
3.2	Supercapacitores.....	26
3.2.1	<i>Princípios de capacitores eletrolíticos.....</i>	<i>26</i>
3.2.2	<i>Princípios de capacitores eletroquímicos.....</i>	<i>28</i>
3.2.2.1	<i>Supercapacitores de dupla camada elétrica.....</i>	<i>28</i>
3.2.2.2	<i>Pseudocapacitores.....</i>	<i>32</i>
3.2.2.3	<i>Supercapacitores assimétricos</i>	<i>33</i>
3.2.3	<i>Circuito equivalente para supercapacitores.....</i>	<i>34</i>
3.2.4	<i>Técnicas Eletroquímicas aplicadas a supercapacitores</i>	<i>34</i>
3.2.4.1	<i>Voltametria cíclica.....</i>	<i>34</i>
3.2.4.2	<i>Cronoamperometria.....</i>	<i>37</i>
3.2.4.3	<i>Carga e descarga galvanostática</i>	<i>38</i>
3.2.4.4	<i>Espectroscopia de impedância eletroquímica</i>	<i>39</i>
4	PROCEDIMENTOS DE PESQUISA.....	41
4.1	Preparo das placas de titânio.....	41
4.2	Preparo das soluções precursoras	41
4.3	Confecção dos eletrodos de trabalho.....	42
4.4	Caracterização Estrutural	43
4.4.1	<i>Difratometria de raios-X.....</i>	<i>43</i>
4.4.2	<i>Microscopia eletrônica de varredura</i>	<i>44</i>
4.4.3	<i>Espectroscopia de energia dispersiva.....</i>	<i>44</i>
4.5	Caracterização eletroquímica.....	44
4.5.1	<i>Janela de trabalho e ativação do eletrodo.....</i>	<i>45</i>
4.5.2	<i>Voltametria cíclica.....</i>	<i>45</i>

4.5.3	<i>Cronoamperometria</i>	46
4.5.4	<i>Carga e descarga galvanostática</i>	46
4.5.5	<i>Espectroscopia de impedância eletroquímica</i>	46
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	47
5.1	Difratometria de Raios-X	47
5.2	Microscopia Eletrônica de Varredura	52
5.3	Espectroscopia de Energia Dispersiva	54
5.4	Voltametria Cíclica	55
5.4.1	<i>Retenção da Capacitância</i>	60
5.4.2	<i>Morfologia dos filmes de óxido</i>	64
5.4.2.5	<i>Porosidade eletroquímica</i>	64
5.4.2.6	<i>Fator de morfologia</i>	70
5.4.3	<i>Capacitor vs. bateria</i>	76
5.5	Cronoamperometria	77
5.5.1	<i>Tempos Curtos</i>	77
5.5.2	<i>Tempos Longos</i>	80
5.6	Carga e descarga galvanostática	82
5.6.3	<i>Retenção de capacitância – estabilidade cíclica</i>	84
5.6.4	<i>Capacitor vs. bateria</i>	86
5.7	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica	87
5.7.5	<i>Capacitor vs. bateria</i>	91
6	CONCLUSÃO	93
	REFERÊNCIAS	95

1 INTRODUÇÃO

Acompanhando o crescimento da economia global, cada vez mais o mundo demanda de energia em suas diversas formas. A energia elétrica continua se reafirmando como “combustível” do futuro sendo responsável por 20% da demanda energética em 2018, um crescimento de 4% em relação a 2017. As contribuições das gerações solar e eólica, apesar de apresentarem crescimento significativo, não foram suficientes para suprir a crescente demanda por eletricidade, impulsionando assim a geração de eletricidade por termoelétricas movidas a carvão. Frente a esta situação, é importante a comunidade científica incidir seus esforços na tentativa de tornar a obtenção da energia elétrica cada vez mais limpa e sustentável (IEA, 2019).

Cada vez mais a demanda por energia elétrica tende a aumentar. Uma previsão para 2030 indica que o mundo precisará de 640 TW-h de eletricidade para suprir a demanda de carros elétricos, que passarão a ter participação expressiva no mercado automobilístico, atingindo um percentual de 15% nas vendas de automóveis (IEA, 2019). Um dos desafios tanto para os “geradores”, conversores de fato, movidos a energias renováveis quanto para o setor automobilístico de carros elétricos é o aprimoramento dos dispositivos de armazenamento de energia que compõem estes sistemas. Os geradores fotovoltaicos e eólicos, por exemplo, são compostos por dois tipos de dispositivos de armazenamento de energia, uma bateria associada a um capacitor eletroquímico, ou supercapacitor, como é comumente conhecido. A associação destes dispositivos permite a estabilização da intermitente energia gerada nos geradores eólicos e solares. O supercapacitor, neste caso, desempenha um papel importante no processo, protegendo a bateria da degradação que possa sofrer devido a picos de potência. Já em carros elétricos ou híbridos, uma célula a combustível pode ser a fonte primária de energia, uma bateria pode ser utilizada como uma fonte complementar de energia e, por fim, um supercapacitor pode ser utilizado como uma terceira fonte de energia, que melhora o desempenho do veículo, principalmente em ambientes urbanos, onde o trânsito é comumente congestionado (FERREIRA; POMILIO, 2005)

Enquanto as baterias secundárias, dispositivos recarregáveis, e as células a combustível, baterias que operam alimentadas por gases em fluxo, possuem uma elevada energia específica ($E/Wh\ g^{-1}$) os supercapacitores apresentam uma alta potência específica ($P/W\ g^{-1}$). Os supercapacitores ainda são vantajosos por operarem em grande faixa de temperatura e ter vida cíclica de carga-descarga muito extensa quando comparados às baterias (CONWAY, 1999). Portanto, a associação destes diferentes dispositivos comumente resulta em melhores condições para o processo de armazenamento e

liberação de energia em curtos intervalos de tempo, como é o caso dos veículos elétricos. Nestes casos o supercapacitor é dimensionado para suprir os picos de potência na aceleração, utilizando a energia armazenada na frenagem do veículo, fenômeno conhecido como frenagem regenerativa (FERREIRA; POMILIO, 2005).

Supercapacitores de dupla camada elétrica (SDCEs), pseudocapacitores (PCs) e supercapacitores assimétricos (SCAs) são os três tipos de capacitores eletroquímicos de uso prático. Os SDCEs armazenam carga na interface entre eletrodo e eletrólito, um fenômeno majoritariamente de natureza eletrostática, semelhante ao que ocorre em capacitores eletrolíticos (e-caps) convencionais. Uma diferença de potencial entre os eletrodos do supercapacitor induz a polarização dos mesmos, fazendo com que os íons do eletrólito migrem para o polo de carga contrária deste íon, formando uma dupla camada elétrica na interface entre eletrodo e eletrólito. Diferente dos e-caps, onde a distância que separa as cargas encontra-se no nível microscópico ($\sim 1-2 \mu\text{m}$), de acordo com a espessura do dielétrico sólido (Ta_2O_5 , Al_2O_3 , Nb_2O_5 , etc.), a espessura da dupla camada elétrica (DCE) que atua como “dielétrico molecular” ocorre em nível nanoscópico ($\sim 2 \text{nm}$) conforme a estruturação da orientação de dipolos e íons na interface. Este fato associado ao uso de materiais de eletrodo altamente rugosos/porosos confere aos supercapacitores uma capacitância específica muito elevada, pois a capacitância é inversamente proporcional à distância de separação entre as cargas e diretamente proporcional à área específica dos eletrodos (KIM *et al.*, 2015; SILVA *et al.*, 2020).

Já os dispositivos do tipo PCs são confeccionados com materiais de grande área superficial, como os materiais carbonáceos, aliados ao uso de um material eletroquimicamente ativo, isto é, um material que incorpora uma reação redox reversível superficial ou de sub-superfície (processo redox quase uniformemente distribuído sobre toda a janela de potencial), aumentando assim a capacitância efetiva do dispositivo. Normalmente, estes materiais são óxidos metálicos condutores contendo metais de transição (OMTs) e polímeros intrinsecamente condutores (PICs). Os PICs são, até o momento, menos utilizados devido sua instabilidade (irreversibilidade) durante longos processos de carga-descarga. O óxido de rutênio hidratado ($\text{RuO}_x\text{H}_2\text{O}$) foi por muito tempo considerado como um OMTs praticamente ideal devido seu perfil voltamétrico praticamente retangular muito similar aos SDCEs comerciais baseados no carvão ativado. Entretanto, este material é de elevado custo e toxicidade, restringindo assim seu uso em grande escala. Opções mais viáveis incluem o uso de outros OMTs nanoestruturados contendo cobalto, níquel e manganês (KIM *et al.*, 2015; SILVA *et al.*, 2020).

Os SCAs possuem, por exemplo, uma configuração onde o eletrodo positivo (ânodo) é do tipo bateria (processo redox confinado em curta região da janela de potencial) enquanto o eletrodo negativo (cátodo) é do tipo SDCEs (processo quase puramente eletrostático). A configuração assimétrica pode permitir um aumento da janela de potencial resultante (ânodo + cátodo ligados em série) proporcionando ganhos na energia específica (E), visto que $E = \frac{1}{2}C \Delta V^2$, onde C é a capacitância específica e ΔV é a janela de potencial onde o eletrólito e o material de eletrodo são estáveis (KIM *et al.*, 2015; SILVA *et al.*, 2020).

Dentre os diversos OMTs já investigados para uso em PCs e SCAs, destacam-se os óxidos puros de níquel (NiO) e cobalto (Co₃O₄), bem como o espinélio NiCo₂O₄ devido a sua elevada condutividade elétrica. Outra opção interessante é o espinélio NiFe₂O₄. As ferritas ternárias mistas do tipo ABFe₂O₄ (onde A e B consistem em uma combinação de Cu, Co ou Ni) ainda foram pouco investigadas para aplicações em PCs e SCAs (FAID; ISMAIL, 2019). A melhoria das propriedades eletroquímicas dos OMTs é feita mediante obtenção de diferentes nanoestruturas com elevada área específica e acentuado processo redox. Infelizmente, na maioria dos casos já relatados na literatura, os OMTs exibem comportamento do tipo bateria e, portanto, não podem ser utilizados em PCs (SILVA *et al.*, 2020).

Devido às vantagens dos PCs constituídos de OMTs, o presente trabalho conduzido na forma de dissertação de mestrado é direcionado ao estudo de óxidos mistos binários ou ternários de custo baixo-moderado, contendo Fe, Ni e Co, na tentativa de obter valores expressivos da capacitância específicas para um sistema eletroquímico que seja verdadeiramente pseudocapacitivo, ou seja, onde comportamentos do tipo bateria estejam praticamente ausentes. Infelizmente, há um erro generalizado na literatura relacionado à caracterização indevida de sistemas do tipo bateria como se estes fossem do tipo supercapacitor, ocasionando em valores ilusórios de capacitância, energia e potência específicas. Este assunto foi recentemente revisado de forma crítica por SILVA *et al.* (2020), onde foram sugeridas boas práticas vinculadas à condução apropriada dos estudos eletroquímicos de SDCEs e PCs.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

O presente trabalho propõe a síntese de óxidos metálicos de transição (OMTs) contendo Ni, Co e Fe ($\text{NiCoFe}_2\text{O}_4$), comumente conhecidas como ferritas de níquel e cobalto, a fim de aplicá-los como componentes eletródicos capazes de aprimorar os dispositivos de armazenamento de energia do tipo supercapacitor.

2.2 Objetivos específicos

- I) Síntese da ferrita ternária de níquel e cobalto suportada em placas de titânio, através do método decomposição térmica de nitratos nas temperaturas de 250, 300 e 350 °C;
- II) caracterização ‘*ex situ*’ dos óxidos sintetizados através das técnicas de difração de raios-X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva (EDS);
- III) caracterização eletroquímica dos óxidos sintetizados utilizando as técnicas de voltametria cíclica (VC), cronoamperometria (CA), carga e descarga galvanostática (CDG) e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) através uma célula de três eletrodos, utilizando eletrólito aquoso de hidróxido de sódio 1,0 M (NaOH);
- IV) Síntese de óxido de níquel e cobalto suportados em placas de titânio nas condições aplicadas ao material que proporcionou melhores características capacitivas no item III, a fim de comparar suas características.

3 REVISÃO DA LITERATURA

O armazenamento de energia é essencial às atividades da vida moderna. Além de possibilitar o suprimento de energia, permite a estabilização de redes, viabiliza a utilização de recursos de energias renováveis e contribui para a redução dos impactos ambientais da geração de energia, possibilitando a conservação de recursos de energias fósseis (ANEKE; WANG, 2016).

A energia pode ser entendida como primária ou secundária. A energia primária consiste basicamente em todas as formas de energia que não passaram por nenhum processo de conversão ou transformação. Enquanto a energia secundária consiste em todas as formas de energia obtidas através da transformação da energia primária. Em suma, o conceito de armazenamento de energia consiste na captura de uma determinada energia, fase de carga, para uso posterior, fase de descarga. Isso acontece em diversos cenários no mundo, desde o simples fato de estocar madeira para queima durante o inverno, até em processos mais complexos como a fotossíntese, que converte energia solar em energia química, armazenada nas células vegetais. Um dos grandes desafios do campo da engenharia tem sido armazenar energias secundárias que não se apresentam na forma líquida e gasosa, como o calor, o trabalho e a eletricidade. A fim de colaborar com o avanço tecnológico no armazenamento de energia, o presente trabalho visa estudar dispositivos de armazenamento de energia elétrica (ANEKE; WANG, 2016).

A energia elétrica tal como é, não é passível de armazenamento, por isso é necessário convertê-la em outra forma de energia que posteriormente possa ser convertida novamente em eletricidade. Dentre as possibilidades para o armazenamento da energia elétrica estão: o armazenamento mecânico de energia, que convertem a eletricidade em energia mecânica; o armazenamento químico, que utiliza a eletricidade para produzir compostos químicos; o armazenamento eletroquímico, que permite o armazenamento através de fenômenos eletrostáticos e/ou reações eletroquímicas; o armazenamento de energia magnética supercondutora, que utiliza um campo magnético de uma bobina/imã supercondutora para armazenar energia; e por fim o armazenamento de energia criogênica, que utiliza a energia elétrica para liquefazer o ar que pode ser convertido novamente em seu estado gasoso para girar uma turbina e obter eletricidade (ANEKE; WANG, 2016).

Os esforços deste trabalho concentram-se no estudo dos armazenadores de energia através dos fenômenos eletroquímicos, doravante apenas dispositivos de armazenamento de energia, em especial aos dispositivos supercapacitores.

3.1 Histórico de dispositivos de armazenamento de energia

É possível que o homem utilize dispositivos de armazenamento de energia muito antes dos primeiros estudos dos fenômenos eletromagnéticos. Um artefato que data mais de 2500 anos, composto por um jarro de barro cheio de solução de vinagre, com uma barra de ferro cercada por um cilindro de cobre acoplada, pode ter sido o primeiro dispositivo de armazenamento de energia utilizado pelo homem. Este artefato conhecido como Bateria Parta ou Bateria de Bagdá divide cientistas quanto a sua função, uma vez que o artefato pode ter sido utilizado no o processo de galvanização de joias durante o Império Parta (247 a.C. a 224 d.C.). Embora haja divergências, este dispositivo é capaz de gerar de 1,1 a 2 volts de eletricidade, podendo ser entendido como um dispositivo de armazenamento de energia (ARYA; VERMA, 2020).

Fato é, que desde o seu entendimento moderno, a eletricidade causa fascínio ao homem, que passou a utilizá-la como fonte de energia para desenvolver diferentes atividades. A partir do século XVI, muitos cientistas se empenharam em entender os fenômenos eletromagnéticos que possibilitaram diversas grandes descobertas nos séculos posteriores. Neste período, mais precisamente em 1663, o primeiro gerador eletrostático foi inventado por Otto von Guericke (1602-1686), que possibilitou diversos experimentos nos anos seguintes (BASSALO, 2007).

No ano de 1745, o físico holandês Pieter van Musschenbroek (1692-1761), da Universidade de Leiden, desenvolveu um equipamento utilizando uma garrafa de vidro de paredes internas revestidas por uma fina folha de prata, semipreenchida com água e conectada a um gerador de von Guericke, capaz de armazenar eletricidade. Surgia então o primeiro capacitor, que ficou mundialmente conhecido como Garrafa de Leiden. Trinta anos depois, o físico italiano Alessandro Giuseppe Volta (1745-1796) desenvolveu um dispositivo, denominado de condensador, constituído de duas placas metálicas separadas por um dielétrico, onde foi possível observar o acúmulo de carga nas placas após eletrização por atrito (BASSALO, 2007).

Mais tarde, no ano de 1800, Volta desenvolve a primeira bateria elétrica, que consistia em vários recipientes contendo salmoura com placas de zinco e cobre. Os recipientes eram interligados por um arco metálico e eram capazes de gerar uma corrente contínua. As baterias significaram a possibilidade de extrair corrente elétrica de maneira controlada a partir de um sistema. Em 1800 William Nicholson (1753-1815) e Anthony Carlisle (1768-1840) produziram oxigênio e hidrogênio gasoso a partir de uma corrente de uma bateria. Em 1834 Michael Faraday (1791-1867) desenvolveu as leis quantitativas da eletroquímica que

correlacionam energia química com eletricidade e desde então foi possível aperfeiçoar cada vez mais estes dispositivos de armazenamento, permitindo o comércio de grande porte de baterias. Dois anos após Faraday enunciar suas leis da eletroquímica, John Frederic Daniell (1790-1845) desenvolveu a famosa pilha formada por eletrodos de cobre e zinco, eletrólito com íons desses metais e uma ponte salina (BARAK, 1980; BASSALO, 2007; KEITHLEY, 1999).

Conforme o passar dos anos outros cientistas deram sua contribuição no desenvolvimento e aprimoramento de dispositivos de armazenamento de energia. Gaston Plante (1834-1889) foi um importante colaborador para a área desenvolvendo em 1859 a primeira célula recarregável da história, a bateria chumbo-ácida. Em 1899 Waldemar Jungner (1869-1924) desenvolveu a primeira bateria alcalina recarregável, a bateria de níquel-cádmio, que por muito tempo foi utilizada para fins portáteis, mas devido ao impacto ambiental causado por seu descarte inadequado, teve seu uso restringido, dando espaço para as baterias de níquel-hidreto metálico. Já no fim do século XX, em 1991 a Sony lança no mercado a sua bateria de íon de lítio que até os dias atuais são utilizadas em diversas aplicações, desde eletrônicos a veículos (ARYA; VERMA, 2020; BARAK, 1980).

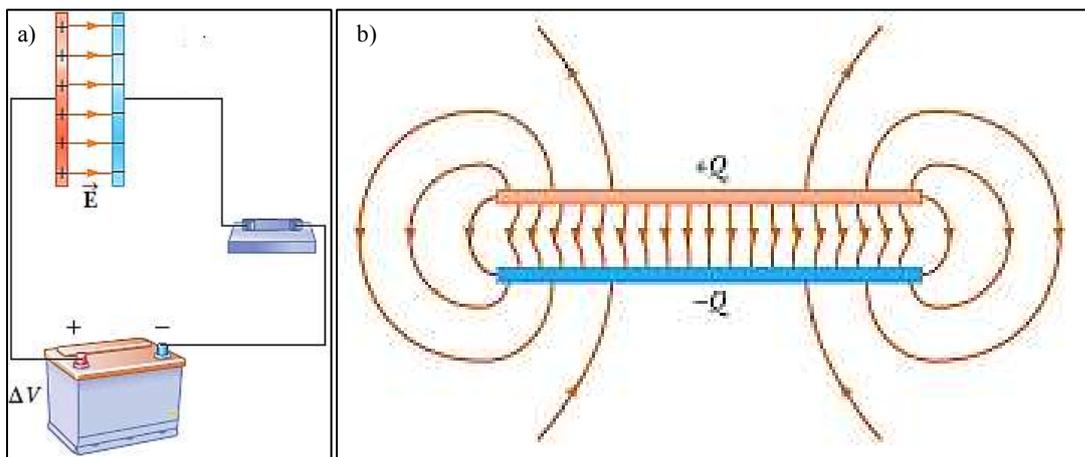
Os avanços na área de capacitores são relativamente recentes. Mesmo conhecendo os fenômenos de interface entre eletrodo e solução desde 1853, quando Hermann von Helmholtz (1821-1894) propôs pela primeira vez o conceito de dupla camada elétrica, só foi desenvolvido um capacitor com essa tecnologia mais de um século depois. O termo supercapacitor, para designar capacitores eletroquímicos, foi atribuído por Brian Evans Conway (1927-2005) para explicitar a elevada capacitância destes dispositivos. Em 1957 Howard I. Becker (1895-1978), um engenheiro da General Electric Corporation, patenteou seu “capacitor eletrolítico de baixa tensão” composto por eletrodos porosos de carbono e eletrólito de ácido sulfúrico. Mais tarde em 1966 a Standard Oil Company deposita a patente do seu “aparelho de armazenamento de energia elétrica” e licencia a Nippon Electric Company para produzi-los. Já no fim do século XX, em 1992 a Maxwell Technologies começa a produzir seus supercapacitores de baixa resistência denominados de “boost caps”, se tornando o maior fabricante de capacitores americano (BALAKRISHNAN; SUBRAMANIAN, 2014; INAMUDDIN *et al.*, 2019).

3.2 Supercapacitores

3.2.1 Princípios de capacitores eletrolíticos

Os dispositivos do tipo capacitores eletrolíticos (e-caps) armazenam energia através da separação de cargas em um campo elétrico. A Figura 1-a consiste no princípio de funcionamento de um capacitor simples. Na fase de carga, uma força eletromotriz externa, como por exemplo, uma bateria, é utilizada para acumular cargas nas superfícies condutoras do capacitor. Uma das superfícies é carregada positivamente com carga Q_+ e outra é carregada negativamente com carga Q_- . Estas superfícies interagem através de um campo elétrico E , uniforme na região central e com deformações nas extremidades, como sugere a Figura 1-b (YU; CHABOT; ZHANG, 2017).

Figura 1 – (a) Capacitor de placas paralelas alimentado por uma bateria. (b) linhas de campo elétrico existente entre as placas.



Fonte: Serway e Jewett Jr. (2006).

Considerando a condição de vácuo entre as placas e as cargas $|Q_+| = |Q_-|$, temos que, segundo a Lei de Gauss, o campo elétrico E entre as superfícies condutoras é expresso pela Equação 1 (YU; CHABOT; ZHANG, 2017)

$$E = \frac{Q}{\epsilon_0 A} \quad (1)$$

Onde: ϵ_0 é a constante dielétrica ou permissividade no vácuo e A é a área superficial em que as cargas se encontram.

Considerando que as superfícies do capacitor são distanciadas em d , a energia necessária para mover uma carga de uma superfície do capacitor à outra passando pelo campo elétrico é a diferença de potencial entre os eletrodos (ΔV ou simplesmente V), expresso pela Equação 2. (YU; CHABOT; ZHANG, 2017)

$$V = E d = \frac{Q d}{\epsilon_0 A} \quad (2)$$

A quantidade de carga necessária para induzir uma diferença de potencial entre as superfícies do capacitor é denominada capacitância (C) e possui como unidade o faraday (F). Evidentemente, segundo a Equação 2 a capacitância é inversamente proporcional à distância entre às superfícies e diretamente proporcional à área superficial e à constante dielétrica existente entre as placas, como sugere a Equação 3. (YU; CHABOT; ZHANG, 2017)

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

Em geral, as placas de um capacitor devem ser separadas por um material isolante elétrico, como um gás não ionizado, um sólido cerâmico, polímeros ou até mesmo a ausência de material (vácuo), que também é um excelente isolante. Como o campo elétrico é desenvolvido no material dielétrico, é interessante que ele este material exiba baixas correntes de condução através de seus elétrons livres. No caso de capacitores com materiais dielétricos entre seus eletrodos, a capacitância é calculada pela Equação 4, onde ϵ é a constante dielétrica relativa do material (YU; CHABOT; ZHANG, 2017).

$$C = \frac{\epsilon \epsilon_0 A}{d} \quad (4)$$

Em suma, um capacitor opera armazenando a energia do trabalho realizado de fonte externa em energia potencial elétrica acumulando carga em suas superfícies condutoras. Na fase de descarga, a energia armazenada pode ser devolvida à fonte de origem ou ser cedida a outro sistema. Sendo o trabalho realizado pela fonte externa equivalente à energia armazenada pelo capacitor, pode-se expressar a energia potencial armazenada pelo capacitor pela Equação 5 (YU; CHABOT; ZHANG, 2017).

$$\begin{aligned} E_p &= \int dW = \int V dQ \\ E_p &= \int \frac{Q}{C} dQ = \frac{1}{C} \int Q dQ = \frac{Q^2}{2C} \\ E_p &= \frac{1}{2} C V^2 = \frac{\epsilon \epsilon_0 A}{2d} V^2 \end{aligned} \quad (5)$$

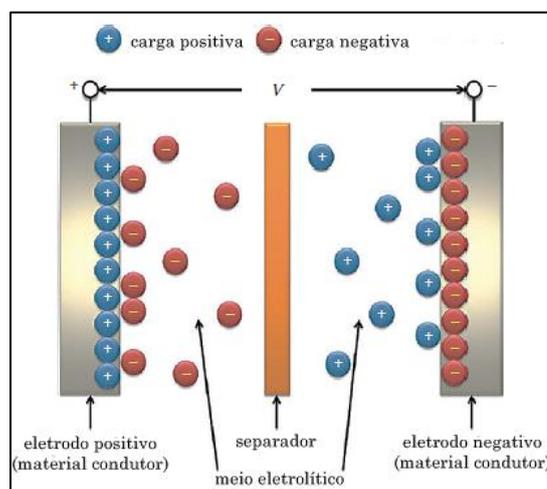
3.2.2 Princípios de capacitores eletroquímicos

Destaca-se a existência de três tipos de capacitores eletroquímicos, ou supercapacitores, de uso prático: os supercapacitores de dupla camada elétrica (SDCEs); os pseudocapacitores (PCs); os capacitores assimétricos (SCAs) (SILVA *et al.*, 2020).

3.2.2.1 Supercapacitores de dupla camada elétrica

Assim como os capacitores eletrolíticos armazenam cargas de forma quase puramente eletrostática, os dispositivos do tipo SDCE também utilizam da separação de cargas em uma interface para armazenar energia. Estes sistemas são dotados de dois eletrodos porosos separados por um eletrólito. De maneira semelhante aos capacitores eletrolíticos, ao receber trabalho de uma fonte externa, os eletrodos do SDCE polarizam, um carregado positivamente e outro carregado negativamente. Neste momento, cargas existentes no eletrólito migram para superfície dos eletrodos, isto é, o ânodo (polo positivo) atrai cargas negativas do eletrólito para sua superfície e o cátodo (polo negativo) atrai cargas positivas do eletrólito para sua superfície. O plano imaginário em que os íons do eletrólito se alocam devido a interação eletrostática com as cargas do eletrodo é denominado plano externo de Helmholtz, OHP (*Helmholtz outer plane*). Em cada interface eletrodo/eletrólito há uma camada de carga na superfície eletródica e uma camada de cargas contrárias no OHP, que juntas são denominadas de dupla camada elétrica (DCE). Logo, em um SDCE existem duas duplas camadas elétricas, uma no ânodo e outra no cátodo. A Figura 2 consiste em uma representação de um supercapacitor com a formação da dupla camada elétrica tanto no eletrodo positivo quanto no negativo. (SILVA *et al.*, 2020; YU; CHABOT; ZHANG, 2017).

Figura 2 – Esquema representativo para um supercapacitor de dupla camada elétrica.



Fonte: Adaptado de Yu; Chabot e Zhang (2017).

A dupla camada elétrica é o coração do supercapacitor, pois através dela o campo elétrico pode ser desenvolvido para o armazenamento de energia, por isso se faz necessário entender a sua formação, bem como as propriedades intrínsecas a ela. Alguns cientistas, na tentativa de descrever a dupla camada elétrica propuseram modelos teóricos para descrever o fenômeno. Helmholtz e Perrin foram os pioneiros na caracterização da dupla camada elétrica através do modelo que ficou conhecido como “Modelo de Capacitor de Placas Paralelas” (BOCKRIS; REDDY; ALDECO, 1998; SILVA *et al.*, 2020; YU; CHABOT; ZHANG, 2017).

A teoria de Helmholtz-Perrin consiste no modelo mais simples para dupla camada elétrica. Para eles, haveria na superfície metálica do eletrodo a formação de uma camada de cargas, que por sua vez atrairia íons dispersos na solução, formando uma contra camada de cargas paralela à superfície do eletrodo, de mesma magnitude, mas de sinal contrário. Evidentemente, este modelo segue o mesmo princípio de um capacitor de placas paralelas descrito na seção 3.2.1 e, portanto pode-se calcular a capacitância e energia potencial segundo as Equações 4 e 5, respectivamente (BOCKRIS; REDDY; ALDECO, 1998; SILVA *et al.*, 2020; YU; CHABOT; ZHANG, 2017; ZHONG *et al.*, 2016).

Considerando uma carga fictícia q_1 na superfície do eletrodo, e uma carga de prova q_2 , a uma distância r , mas dentro da dupla camada elétrica, temos que a força coulombiana entre as cargas é dada pela Equação 6, o campo elétrico devido q_2 , X , é dado pela Equação 7 e o e a diferença de potencial, Ψ , entre a carga de prova e uma distância r é dada pela Equação 8 (BOCKRIS; REDDY; ALDECO, 1998).

$$F = \frac{|q_1 q_2|}{4\pi\epsilon_0 r^2} \quad (6)$$

$$X = \frac{F}{q_2} = \frac{|q_1|}{4\pi\epsilon_0 r^2} \quad (7)$$

$$\Psi = - \int_{\infty}^r X dr = \frac{|q_1|}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (8)$$

Logo, como indicado pela Equação 8, o modelo de Helmholtz-Perrin prevê que o potencial Ψ diminui linearmente à medida que se afasta da superfície do eletrodo em direção à camada de cargas no eletrólito. Não surpreendentemente, este modelo, pelas considerações simplórias feitas, previa capacitâncias muito maiores do que as reais, além de não prever a dependência da capacitância com o potencial elétrico (BOCKRIS; REDDY; ALDECO, 1998; SILVA *et al.*, 2020; ZHONG *et al.*, 2016).

Na tentativa de contornar as dificuldades do modelo de Helmholtz-Perrin, Gouy e Chapman propuseram um novo modelo, conhecido como “Modelo da Camada Difusa”. Este novo modelo, leva em consideração tanto as contribuições térmicas dos íons bem como sua difusão no meio, passando a acreditar que a camada de íons no eletrólito possui módulo de carga menor que o módulo de carga na superfície do eletrodo. O modelo de Gouy-Chapman utilizou da equação de distribuição de Maxwell-Boltzmann para caracterizar a concentração de íons e da equação de Poisson para relacionar a densidade de carga com o potencial. Por fim, determinaram o comportamento do potencial na região interna da DCE como um decaimento exponencial através da Equação 9. Também determinaram a capacitância da DCE através da Equação 10 (BOCKRIS; REDDY; ALDECO, 1998; SILVA *et al.*, 2020; YU; CHABOT; ZHANG, 2017; ZHONG *et al.*, 2016).

$$\Psi = \Psi_M e^{-\kappa x} \quad ; \quad \kappa = \frac{2z^2 e_0^2 c_0}{\varepsilon \varepsilon_0 kT} \quad (9)$$

$$C_D = \left(\frac{2\varepsilon \varepsilon_0 z^2 e_0^2 c_0}{kT} \right)^{\frac{1}{2}} \cosh \left(\frac{ze_0 \Psi_M}{2kT} \right) \quad (10)$$

Onde z é a carga do íon; c_0 é a concentração de íon no seio da solução; e_0 é a carga do elétron; k é a constante de Boltzmann; T é a temperatura e Ψ_M é o potencial na superfície do eletrodo.

Embora o modelo de Gouy-Chapman leve em consideração aspectos importantes como a influência do potencial na superfície, da temperatura e difusão dos íons para descrever a DCE, a capacitância descrita por eles é dependente do potencial através de uma parábola inversa. A teoria de Gouy-Chapman, por mais que esclareça alguns fenômenos, em geral proporciona resultados um tanto inconcludentes, uma vez que os resultados experimentais de capacitância em relação ao potencial não são as parábolas invertidas previstas. Ainda, o modelo de Gouy-Chapman é baseado no pressuposto de as cargas na solução consistem em cargas pontuais, levando a crer que a distribuição da carga iônica exista até a superfície do eletrodo, permitindo uma distância ínfima entre cargas e conseqüentemente um cálculo absurdo de capacitância, muito maior que o real. Mesmo com tantas falhas, o modelo de Gouy-Chapman descreve razoavelmente bem a DCE para situações onde a solução é bastante diluída (BOCKRIS; REDDY; ALDECO, 1998; SILVA *et al.*, 2020; YU; CHABOT; ZHANG, 2017; ZHONG *et al.*, 2016).

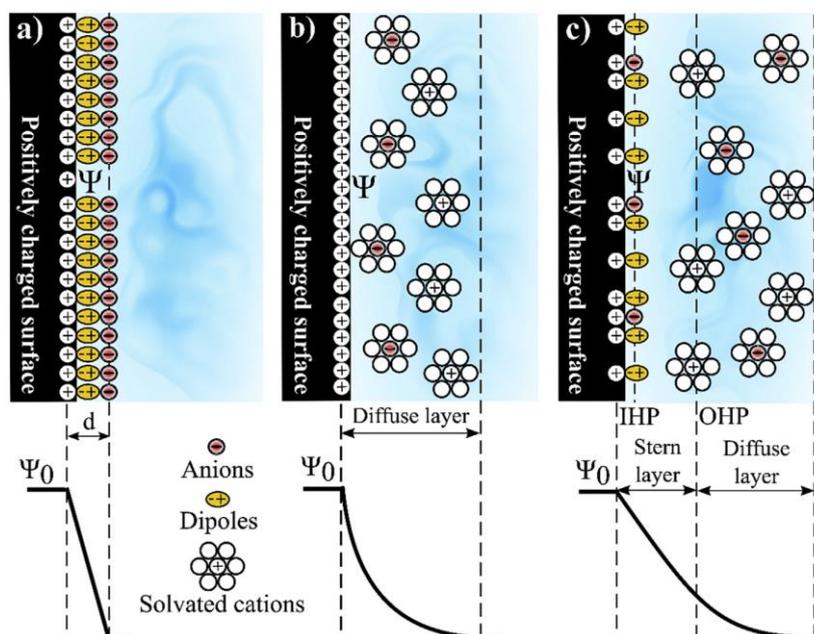
O modelo seguinte foi proposto por Stern em 1924. Stern fez a junção do modelo de Helmholtz-Perrin e Gouy-Chapman, propondo que a DCE consistia em uma camada compacta de íons solvatados interagindo eletrostaticamente com a superfície eletródica, denominada de “camada de Helmholtz”, mas também conhecida como “camada de Stern” e em uma camada com íons sofrendo efeitos térmicos, difusamente dispersos na solução e com interações íons-íons, denominada de “camada difusa”. Portanto a capacitância da DCE no modelo de Stern consiste em duas capacitâncias em série, como sugere a Equação 11 (BOCKRIS; REDDY; ALDECO, 1998; SILVA *et al.*, 2020; ZHONG *et al.*, 2016).

$$\frac{1}{C_s} = \frac{1}{C_H} + \frac{1}{C_G} \quad (11)$$

Onde: C_s é a capacitância segundo o modelo de Stern; C_H é a capacitância segundo o modelo Helmholtz-Perrin; C_G é a capacitância segundo o modelo de Gouy-Chapman.

O modelo de Stern considera que as cargas na solução não são pontuais e possuem um limite de aproximação do eletrodo, falhando no caso de íons que possam sofrer adsorção na superfície. Entretanto o modelo descreve bem a capacitância de SDCE tanto em altas concentrações, onde a capacitância de Helmholtz-Perrin é preponderante, quanto para baixas concentrações de eletrólito, onde a capacitância de Gouy-Chapman domina. A Figura 3 sintetiza os três modelos propostos até aqui (BOCKRIS; REDDY; ALDECO, 1998; SILVA *et al.*, 2020; ZHONG *et al.*, 2016).

Figura 3 – Modelos de DCE (a) de Helmholtz-Perrin (b) de Gouy-Chapman (c) de Stern.



Fonte: Silva *et al.* (2020).

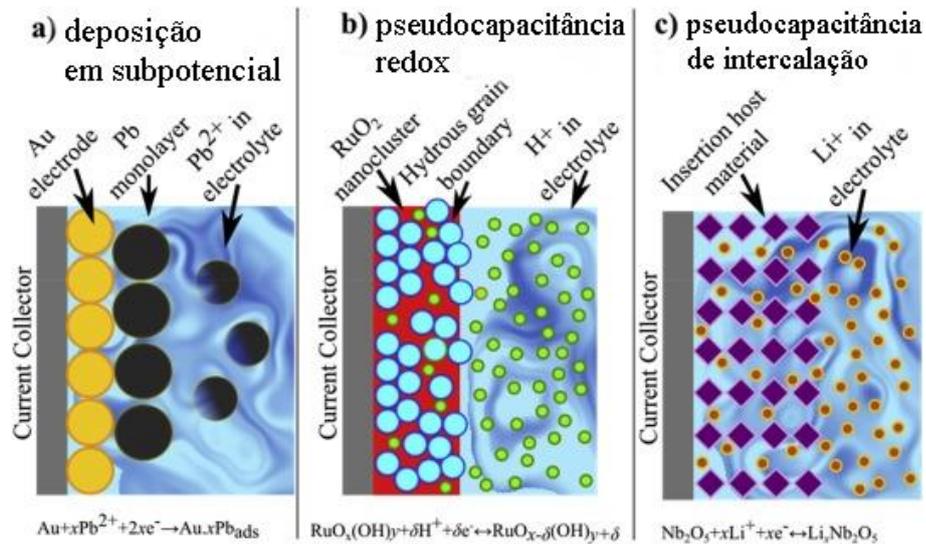
3.2.2.2 Pseudocapacitores

Outra classe de capacitores eletroquímicos consiste em supercapacitores que utilizam rápidas reações de oxirredução no estado sólido para gerar um comportamento pseudocapacitivo, os pseudocapacitores (PCs). Os materiais mais utilizados para confecção deste tipo de dispositivo são os óxidos de metais de transição (OMTs). Estes materiais podem ser utilizados de maneira individual ou incorporados a materiais porosos utilizados nos SDCE para aumentar a capacitância em 10 a 100 vezes. Um exemplo bem discutido na literatura de material eletroquimicamente ativo utilizado neste tipo de supercapacitor é o óxido de rutênio, que possui múltiplas fases redox em ambientes ácidos, bem distribuídas em uma janela de trabalho, gerando assim, uma carga adicional à capacitância (pseudocapacitância). A toxicidade e os custos elevados deste material o tornam pouco interessante às aplicações em larga escala. Por isso estudos de novos materiais eletroquimicamente ativos têm sido desenvolvidos para tal aplicação (KIM *et al.*, 2015; SILVA *et al.*, 2020; SIMON; GOGOTSI, 2008).

A pseudocapacitância pode ser explicada fundamentalmente como deposição em subpotencial, pseudocapacitância de intercalação e pseudocapacitância redox. Quando um metal sofre uma adsorção sobre uma superfície metálica, em um potencial acima do potencial de equilíbrio para a redução deste metal, ele colabora com uma pseudocapacitância por deposição em subpotencial. Outro processo que colabora com pseudocapacitância ocorre quando íons dispersos no meio eletrólito intercalam em camadas de um material eletroquimicamente ativo, realizando processos de natureza faradaica (transferência de carga). Este processo é conhecido como pseudocapacitância de intercalação e explica a maneira como baterias de íon de lítio armazenam energia. Por fim a pseudocapacitância redox, foco deste trabalho, ocorre quando um material eletroquimicamente ativo em fase sólida sofre processo faradaico oxidando e reduzindo de maneira reversível. A Figura 4 ilustra os três processos de obtenção de pseudocapacitância (CONWAY, 1999; SILVA *et al.*, 2020).

Uma classe de óxidos metálicos que ainda não foi explorado seu potencial eletroquímico como componentes de materiais eletródicos é a das ferritas ternárias mistas de formula $ABFe_2O_4$, onde A e B consistem em uma combinação de Cu, Co ou Ni. Apresentando-se como um material barato e possuindo várias transições redox, este material pode ser uma grande candidato a compor materiais eletródicos do tipo PC (MANE; JADHAV, 2020).

Figura 4 – Fundamentos de pseudocapacitância.

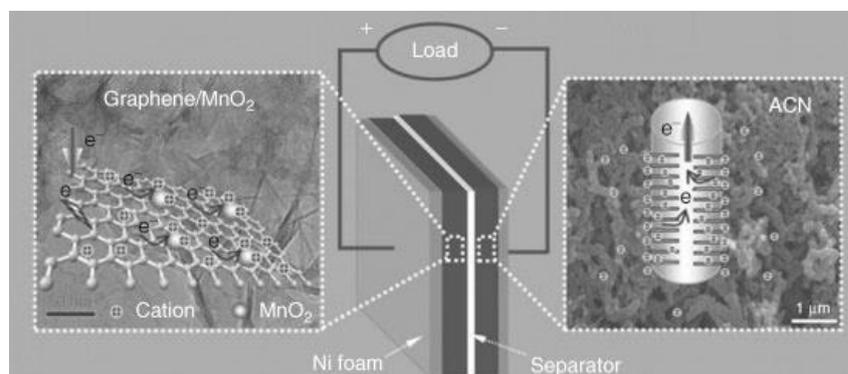


Fonte: Adaptado de SILVA *et al.* (2020).

3.2.2.3 Supercapacitores assimétricos

Como o próprio nome sugere, nos supercapacitores assimétricos (SCAs) os eletrodos não são semelhantes. Enquanto um eletrodo é composto por um material poroso, como materiais carbonáceos, assumindo características de SDCE, o outro eletrodo é do tipo bateria, com reações redox confinadas em uma curta janela de potencial, que contribuem com pseudocapacitância. Esta configuração de célula eletroquímica possibilita o aumento de energia através do ganho de janela de potencial, uma vez que a energia é dada por $E = \frac{1}{2}C \Delta V^2$, onde C é a capacitância e ΔV o tamanho da janela de potencial. A Figura 5 ilustra uma possibilidade de supercapacitor assimétrico (WANG; SONG; XIA, 2016).

Figura 5 – Supercapacitor Assimétrico. Grafeno/óxido de manganês e carvão ativado.

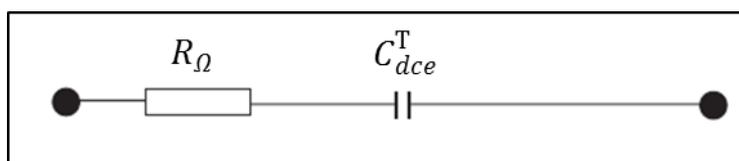


Fonte: Kim *et al.* (2015).

3.2.3 Circuito equivalente para supercapacitores

Uma célula eletroquímica pode ser representada por um circuito equivalente, que consiste em resistores, capacitores e indutores dispostos em série e/ou em paralelo. Como discutido na seção 3.2.2, um supercapacitor é composto por dois eletrodos e cada um contribui de forma capacitiva através da dupla camada elétrica formada na interface eletrodo/solução. Logo existem duas contribuições capacitivas em uma célula eletroquímica de um supercapacitor, que combinadas geram a capacitância total, C_{dce}^T . Em um caso ideal, um capacitor eletroquímico seria representado unicamente por C_{dce}^T , mas a existência de componentes resistivos como a resistividade no contato entre os materiais do eletrodo com o material do coletor de corrente, a resistividade devido à natureza porosa do material eletródico, a resistividade do eletrólito, dentre outras contribuições resistivas, afastam a representação da forma ideal. Desta forma um circuito composto por C_{dce}^T em série com uma resistência R_{esr} , que represente a resistência equivalente em série, seria a forma mais simples de representar um supercapacitor. Em geral esta resistência em uma célula de três eletrodos é a resistência de solução, R_{Ω} , entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência. Este circuito, listrado pela Figura 6, é comumente chamado de circuito RC. Evidentemente, outros componentes podem ser adicionados ao circuito equivalente de um supercapacitor à medida que sua complexidade vai aumentando, devido à natureza dos materiais eletródicos que o compõem (CHABOT; ZHANG, 2017; CONWAY, 1999).

Figura 6 – Representação de um supercapacitor como um circuito equivalente RC.



Fonte: Adaptado de Chabot e Zhang (2007).

3.2.4 Técnicas Eletroquímicas aplicadas a supercapacitores

3.2.4.1 Voltametria cíclica

A voltametria cíclica de varredura linear, ou simplesmente voltametria cíclica (VC), é um tipo de método eletroquímico que envolve a varredura de potencial. A VC consiste em aumentar o potencial de forma linear até o limite superior da janela de trabalho do eletrodo e em seguida, diminuir linearmente o potencial até o limite inferior da janela, completando o ciclo. A taxa com que o potencial é aumentado ou reduzido é dominada de velocidade de varredura. O objetivo desta técnica é avaliar o comportamento da corrente à

medida que o potencial é aumentado ou reduzido. O resultado é expresso na forma gráfica denominada de voltamograma, que relaciona corrente *versus* potencial (BRETT; BRETT, 1993).

Para circuitos do tipo RC, pode-se modelar o comportamento da corrente segundo a Lei de Kirchhoff das tensões. Então, considerando a tensão V_0 estabelecida pelo potenciostato e que o aumento e o decréscimo do potencial são dados por $v t$, temos:

$$V_0 + vt = R_{\Omega} i + \frac{q}{C_{dce}} \quad (12)$$

Onde: v é a velocidade de varredura do potencial, R_{Ω} é a resistência associada a esse circuito, i é a corrente que passa pelo resistor, q é a carga armazenada pelo capacitor e C_{dce} sua capacitância (SILVA, 2004).

Diferenciando-se a Equação 12 em relação a t , temos:

$$\begin{aligned} \frac{d V_0 + vt}{dt} &= \frac{d R_{\Omega} i}{dt} + \frac{d \frac{q}{C_{dce}}}{dt} \quad \rightarrow \quad v = R_{\Omega} \frac{di}{dt} + \frac{1}{C_{dce}} \frac{dq}{dt} \quad ; \quad \frac{dq}{dt} = i \\ v &= R_{\Omega} \frac{di}{dt} + \frac{i}{C_{dce}} \end{aligned} \quad (13)$$

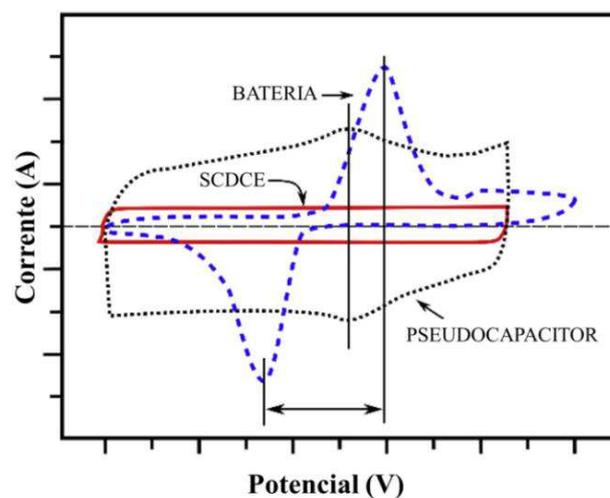
Fazendo a separação de variáveis da Equação diferencial 13 e integrando, temos:

$$\begin{aligned} \frac{v}{R_{\Omega}} - \frac{i}{R_{\Omega} C_{dce}} &= \frac{di}{dt} \quad \rightarrow \quad \frac{C_{dce} v - i}{R_{\Omega} C_{dce}} = \frac{di}{dt} \quad \rightarrow \quad \frac{1}{R_{\Omega} C_{dce}} dt = \frac{1}{C_{dce} v - i} di \\ \int_0^t \frac{1}{R_{\Omega} C_{dce}} dt &= \int_0^i \frac{1}{C_{dce} v - i} di \quad \rightarrow \quad \frac{t}{R_{\Omega} C_{dce}} = -\ln \left(\frac{C_{dce} v}{C_{dce} v - i} \right) \\ e^{\frac{t}{R_{\Omega} C_{dce}}} &= \frac{C_{dce} v}{C_{dce} v - i} \quad \rightarrow \quad i = C_{dce} v - C_{dce} v e^{\frac{-t}{R_{\Omega} C_{dce}}} \quad \therefore \\ i &= C_{dce} v \left[1 - e^{\frac{-t}{R_{\Omega} C_{dce}}} \right] \end{aligned} \quad (14)$$

Analisando a Equação 14, para um capacitor ideal, ou seja, um sistema onde a resistência tende a zero, a corrente tem módulo Cv e o resultado da VC consiste em um voltamograma retangular. À medida que a resistência do sistema se torna expressiva, a função exponencial torna-se significativa para determinação da corrente, e como resultado, sistemas RC de baixa resistência ôhmica possuem voltamogramas retangulares com canto superior esquerdo e canto inferior direito arredondados exponencialmente (SILVA, 2004).

Em geral o perfil do voltamograma para SDCEs, é do típico de sistemas RC de baixa resistência, exibindo uma forma retangular de cantos arredondados. Dispositivos PCs exibem picos de oxidação e redução simétricos e amplos, distribuídos por toda a janela de potencial, diferente de baterias, que apresentam picos de oxidação e redução expressivos e bem espaçados devido à difusão das espécies, irreversibilidade da reação eletrodica e transição de fase em massa. A Figura 7 ilustra os voltamogramas para cada um destes dispositivos (XIE *et al.*, 2018).

Figura 7 – Voltamogramas típicos para SCDCE, PC e bateria.



Fonte: adaptado de Xie *et al.* (2018).

Fica evidente através da Figura 7 a diferença de característica dos processos faradaicos característicos das baterias e dos pseudocapacitores. Os processos que ocorrem em PCs são reversíveis e dependentes da superfície e muitas vezes são indistinguíveis dos processos não faradaicos que ocorrem em SDCE, exibindo o voltamograma também quase-retangular ilustrado na Figura 7. Já os picos de corrente indicados no voltamograma de uma bateria ocorrem devido processos faradaicos lentos, limitados por difusão (XIE *et al.*, 2018).

Ainda através da VC é possível determinar a capacitância de um eletrodo em uma célula de três eletrodos. Supondo um eletrodo com características capacitivas, com capacitância satisfatoriamente descrita pela teoria de DCE de Helmholtz, da Equação 3 obtém-se a Equação 15. A carga está associada à integral dada, que indica a área do voltamograma analisado.

$$C_{esp} = \frac{Q}{m\Delta V} = \frac{\int_{V_f}^{V_i} i dt}{m(V_f - V_i)} \quad (15)$$

Onde: V_f e V_i são os potenciais superior e inferior da janela de trabalho do eletrodo, i é a corrente e m é a massa do eletrodo de trabalho.

3.2.4.2 Cronoamperometria

A cronoamperometria (CA) consiste no estudo do comportamento da corrente em resposta a um degrau de potencial. Este degrau de potencial leva a oxidação ou redução das espécies eletroativas na superfície do eletrodo, gerando uma corrente faradaica e um fluxo da espécie eletroativa na superfície do eletrodo, que pode ser descrita pela primeira Lei de Fick, Equação 16 (BRETT; BRETT, 1993).

$$J = D \frac{\partial c}{\partial x} \quad (16)$$

Onde: J é o fluxo da espécie eletroativa, c é a concentração da espécie, D é o coeficiente difusional da espécie e x é a direção do fluxo.

Para um eletrodo planar, onde a difusão é semi-infinita, isto é, o meio permite a difusão uniforme durante toda observação do procedimento, a corrente faradaica gerada nesse processo é modelada pela Equação 17. (BARD; FAULKNER, 2001; BRETT; BRETT, 1993).

$$i = nFAJ = nFAD \left(\frac{\partial c}{\partial x} \right)_{x=0} \quad (17)$$

Onde: n é o número de elétrons envolvidos no processo, F é a constante de Faraday e A é a área do eletrodo.

Através da segunda lei de Fick, Equação 18, é possível determinar o termo $\left(\frac{\partial c}{\partial x} \right)_{x=0}$. Aplicando transformada de Laplace na Equação 18 com as condições de contorno dadas pelas Equações 19, 20 e 21, obtém-se a solução dada pela Equação 22.

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (18)$$

$$c(x, t = 0) = c_\infty \quad (\text{sem reação em } t = 0) \quad (19)$$

$$\lim_{x \rightarrow \infty} c = c_\infty \quad (\text{no seio da solução em } t \geq 0) \quad (20)$$

$$c(x = 0, t) = 0 \quad (\text{difusão semi-infinita em } t > 0) \quad (21)$$

$$c(x, s) = \frac{c_\infty}{s} - \frac{c_\infty}{s} e^{-\sqrt{\frac{s}{D}}x} \quad (22)$$

Da Equação 22, obtemos $\left(\frac{\partial c(x,s)}{\partial x}\right)_{x=0}$

$$\left(\frac{\partial c(x,s)}{\partial x}\right)_{x=0} = \frac{c_{\infty}}{\sqrt{D s}} \quad (23)$$

Aplicando a transformada inversa da Equação 23:

$$\left(\frac{\partial c(x,t)}{\partial x}\right)_{x=0} = \frac{c_{\infty}}{\sqrt{D \pi t}} \quad (24)$$

Substituindo a Equação 24 na Equação 17, temos:

$$i = \frac{nFAD\sqrt{D} c_{\infty}}{\sqrt{\pi t}} \quad (25)$$

A Equação 25 é conhecida como Equação de Cottrell, que relaciona a corrente de forma inversamente linear com a raiz do tempo. Desta forma, processos faradaicos que ocorrem em eletrodos planares com essa relação entre corrente e tempo estão sob condição de difusão fickiana. Em geral, este estudo deve ser realizado em tempos longos, 10 a 15 s, uma vez que esses processos faradaicos acontecem de forma lenta (BARD; FAULKNER, 2001; BRETT; BRETT, 1993).

Em tempos muito curtos, até 50 ms, os efeitos faradaicos não ocorrem e apenas efeitos de carregamento da DCE são perceptíveis. Utilizando a CA em tempos curtos, é possível realizar um estudo da capacitância da DCE. Assim como realizado na seção 3.2.4.1 utiliza-se a lei de Kirchhoff das tensões para determinar uma equação de corrente na descarga de um capacitor, Equação 26 (BRETT; BRETT, 1993).

$$i = \frac{\Delta V}{C_{dce}} e^{\frac{-t}{R_{\Omega} C_{dce}}} \quad (26)$$

3.2.4.3 Carga e descarga galvanostática

A carga e descarga galvanostática (CDG) consiste em aplicar uma densidade de corrente constante à célula eletroquímica e medir o potencial de resposta ao longo do tempo. Geralmente o eletrodo de trabalho é carregado até o potencial superior da janela de trabalho definido segundo a VC e descarregado até o potencial inferior. Mais uma vez a lei de Kirchhoff das tensões fornece as equações para a carga e descarga do eletrodo, Equação 27 e 28 respectivamente, considerando um circuito RC (YU; CHABOT; ZHANG, 2017).

$$\Delta V = iR_{\Omega} + \frac{i \Delta t}{C} \quad (27)$$

$$\Delta V = -iR_{\Omega} - \frac{i \Delta t}{C} \quad (28)$$

Considerando desprezível a queda de tensão por efeitos resistivos, temos que a descarga do eletrodo é dada pela Equação 29, onde a queda de potencial é linearmente dependente do tempo e a capacitância é inversamente proporcional ao coeficiente angular desta relação (KIM *et al.*, 2015).

$$\Delta V = -\frac{i \Delta t}{C} \quad (29)$$

3.2.4.4 Espectroscopia de impedância eletroquímica

A espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) consiste em aplicar uma tensão modulada, sobreposta a uma tensão de polarização estacionária para se obter uma resposta de corrente elétrica modulada, sobreposta a uma corrente estacionária. Diversos fenômenos ocorrem simultaneamente após o estímulo eletroquímico, como o transporte de elétrons através dos condutores, a transferência de elétrons na interface eletrodo-solução, o transporte de massa e a interação eletrostática entre cargas na interface eletrodo-solução e o conjunto desses fatores levam a uma resposta geral do sistema. O propósito da EIE é avaliar as propriedades de um sistema eletroquímico associando-os com a resposta à tensão periódica. Cada circuito elétrico possui uma impedância associada que consiste na relação entre tensão e corrente como mostra a Equação 30, que é análoga à lei de Ohm (BARSOUKOV; MACDONALD, 2001).

$$\begin{aligned} V(t) &= V_m \text{sen}(\omega t) \\ i(t) &= I_m \text{sen}(\omega t + \theta) \\ Z(\omega) &= \frac{V(t)}{i(t)} \end{aligned} \quad (30)$$

Onde: V_m e I_m são os valor máximos, amplitudes, atingidos pelo sinal de potencial e corrente, respectivamente, ω é a frequência angular, t é o tempo e Z a impedância.

Para uma resistência, temos a impedância dada pela Equação 31.

$$\begin{aligned}
 V(t) &= V_m \text{sen}(\omega t) \\
 i(t) &= \frac{V(t)}{R} \quad \rightarrow \quad i = \frac{V_m}{R} \text{sen}(\omega t) \\
 Z_R(\omega) &= \frac{V(t)}{i(t)} = \frac{V_m \text{sen}(\omega t)}{\frac{V_m}{R} \text{sen}(\omega t)} = R
 \end{aligned} \tag{31}$$

Para um capacitor a impedância é dada pela Equação 32.

$$\begin{aligned}
 V(t) &= V_m \text{sen}(\omega t) \\
 i &= C \frac{dV(t)}{dt} \quad \rightarrow \quad i = \omega C V_m \cos(\omega t) \quad \rightarrow \quad i = \omega C V_m \text{sen}\left(\omega t + \frac{\pi}{2}\right) \\
 Z_c(\omega) &= \frac{V(t)}{i(t)} = \frac{V_m \text{sen}(\omega t)}{\omega C V_m \text{sen}\left(\omega t + \frac{\pi}{2}\right)} = \frac{1}{j\omega C} = -\frac{j}{\omega C}
 \end{aligned} \tag{32}$$

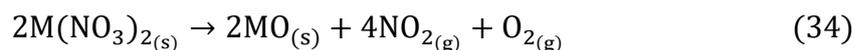
Logo, a impedância de uma resistência é a própria resistência e não existe defasagem entre corrente e potencial, enquanto que para um capacitor a defasagem é de -90° . As propriedades microscópicas não homogêneas dos materiais eletródicos fazem com que a distribuição destes elementos não aconteça de forma ideal em uma célula eletroquímica. As interfaces eletrodo-solução são repletas de defeitos estruturais, curtos-circuitos, circuitos abertos e espécies adsorvidas que influenciam no campo elétrico local, resultando em um fenômeno de dispersão de frequência não previsto na impedância capacitiva, por exemplo. Neste contexto, surge o elemento de fase constante (CPE – *constant phase element*), que possibilita avaliar casos de impedância distribuída através da Equação 33, onde Y_0 é a e n são parâmetros independentes da frequência, sendo $0 \leq n \leq 1$. Para $n = 0$ o elemento descreve um resistor ideal e para $n = 1$, um capacitor ideal (BARSOUKOV; MACDONALD, 2001).

$$Z_{cpe}(\omega) = -\frac{1}{Y_0(j\omega)^n} \tag{33}$$

Dada uma impedância de uma célula eletroquímica $Z(\omega) = Z' + Z''j$, os resultados de EIE são expressos através do gráfico de Nyquist, que relaciona a parte real da impedância com a parte imaginária, sendo o eixo das ordenadas correspondendo à parte imaginária e o eixo das abscissas à parte real (BARSOUKOV; MACDONALD, 2001).

4 PROCEDIMENTOS DE PESQUISA

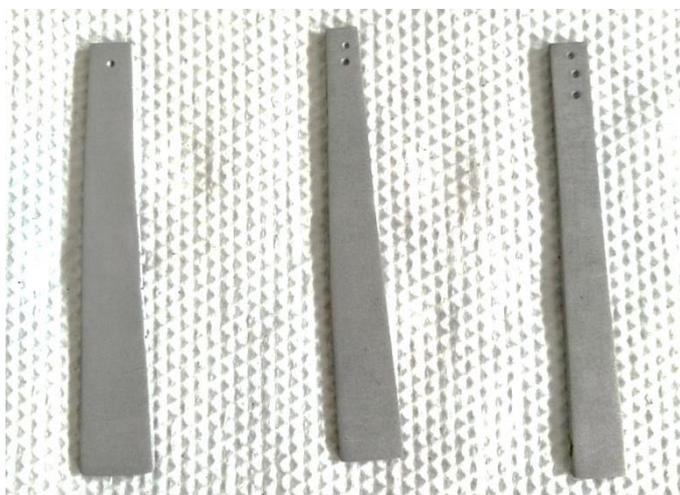
As sínteses dos óxidos suportados em titânio ($\text{Ti/Ni}_w\text{Co}_x\text{Fe}_y\text{O}_z$ e $\text{Ti/Ni}_x\text{Co}_y\text{O}_z$) foram realizadas através do método de decomposição térmica dos nitratos precursores segundo a reação indicada pela Equação 34, onde M é um metal (BROCCHI; MOURA; MACEDO, 2009).



4.1 Preparo das placas de titânio

Placas de titânio de aproximadamente 1,0 cm de largura e 7,0 cm de comprimento passaram por um tratamento mecânico superficial utilizando lixas de granulação 180. Em seguida as placas foram submetidas a um tratamento químico, sendo imersas em uma solução de ácido oxálico 0,5 M em ebulição por 30 minutos. Posteriormente, as placas foram enxaguadas utilizando água destilada e secas em temperatura ambiente. A Figura 8 ilustra as placas utilizadas após o tratamento.

Figura 8 – Placas de titânio utilizadas como substrato para confecção de eletrodos.



Fonte: autoria própria.

4.2 Preparo das soluções precursoras

Os precursores utilizados para preparo do material composto foram: nitrato de níquel hexahidratado ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), nitrato de cobalto hexahidratado ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) e nitrato de ferro (III) nonahidratado ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$). Para cada precursor, foi preparada uma solução aquosa de 25 mL 0,2 M.

Para a síntese da ferrita de níquel e cobalto foi preparada uma solução utilizando 1,5 mL da solução de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 1,5 mL da solução de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e 2,0 mL da solução de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$.

Para a síntese de comparação de óxido de níquel e cobalto foi preparada uma solução utilizando 1,5 mL da solução de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e 1,5 mL da solução de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

4.3 Confeção dos eletrodos de trabalho

Iniciando a confecção dos eletrodos de trabalho, o forno mufla foi ajustado para fornecer uma temperatura de 250 °C. Ao atingir esta temperatura, uma chapa de titânio, previamente pesadas em balança analítica, foi disposta no forno por 3 minutos para um pré-aquecimento. Logo em seguida, rapidamente, frente ao forno, aplicou-se uma gota da solução contendo os nitratos de Ni, Co e Fe na placa aquecida. Logo em seguida, levou-se a placa de volta ao forno para uma pré-queima por 3 minutos. Novamente a placa foi retirada do forno para receber mais uma gota da solução, desta vez no seu lado inverso. Novamente a chapa foi colocada de volta ao forno para outra pré-queima de 3 minutos. O processo foi repetido até que a placa aumentasse sua massa em cerca de 2 a 3 mg. Feito isto, o material foi calcinado por 2 horas.

As placas foram resfriadas em temperatura ambiente e pesadas novamente. O mesmo processo foi aplicado ajustando a temperatura de calcinação para 300 e 350 °C. O resultado pós-calcinação pode ser visto na Figura 9. Após os ensaios eletroquímicos revelarem superioridade das propriedades eletroquímicas para o eletrodo confeccionado a 300 °C foi confeccionado um novo eletrodo, também em 300 °C utilizando a solução preparada apenas com nitrato de níquel e cobalto na proporção equimolar.

Figura 9 – Eletrodo de trabalho: filme de óxido sobre a chapa de titânio.



Fonte: autoria própria.

Ao decorrer deste trabalho os eletrodos serão identificados segundo a Tabela 1. Como a síntese não aconteceu em atmosfera controlada e a proporção dos precursores metálicos foi não estequiométrica, optou-se por indicar os óxidos com os índices w, x y e z.

Tabela 1 – Composição e temperatura de preparo dos eletrodos.

Eletrodo	Composição	Proporção metálica Ni:Co:Fe (%)	Temperatura de calcinação
1	Ti/Ni _w Co _x Fe _y O _z	(30:30:40)	250°C
2	Ti/Ni _w Co _x Fe _y O _z	(30:30:40)	300°C
3	Ti/Ni _w Co _x Fe _y O _z	(30:30:40)	350°C
4	Ti/Ni _x Co _y O _z	(50:50:0)	300°C

Fonte: autoria própria.

4.4 Caracterização Estrutural

A caracterização estrutural por difratometria de raios-X, microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de dispersão de energia foi realizada apenas para o eletrodo 2, devido seus resultados de caracterização eletroquímica superiores aos demais eletrodos e para o eletrodo 4, que corresponde ao eletrodo confeccionado nas mesmas condições do eletrodo 2, mas não possui ferro em sua composição.

4.4.1 Difratometria de raios-X

Utilizando um Difratorômetro de raios X – SHIMADZU modelo XRD-6000, aplicou-se uma radiação de Cu K_α ($\lambda = 0,15406$ nm - 40 kV e 30 mA) na amostra, varrendo a escala 2 θ de 10 a 80° com uma taxa de varredura de 1° min⁻¹. Devido à dificuldade para analisar os filmes depositados na placa de titânio, optou-se por analisar os óxidos em pó.

Para o preparo do pó de óxido de ferro, níquel e cobalto, preparou-se uma solução com os precursores numa proporção molar de 40% de nitrato de ferro (III), 30% de nitrato de níquel e 30% de nitrato de cobalto em 25 mL de água destilada dentro de um cadinho de porcelana de 50 mL. Esta solução foi submetida a 300 °C dentro de um forno mufla, para produção do óxido de interesse por 2 horas. Após o processo de calcinação, o óxido foi macerado utilizando um bastão de vidro, a fim de produzir um pó fino de coloração preta, doravante material 1, que pôde ser disposto no difratômetro para realização da análise.

O mesmo procedimento foi realizado para a produção do pó de óxido de níquel e

cobalto, mas desta vez utilizando uma proporção molar de 50% de nitrato de níquel e 50% de nitrato de cobalto. O óxido produzido foi macerado com auxílio de um bastão de vidro, a fim de produzir um pó fino de coloração preta, doravante material 2, que também foi disposto no difratômetro para análise de DR-X.

4.4.2 Microscopia eletrônica de varredura

As análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram feitas em um Microscópio Eletrônico de Varredura – Tescan modelo VEGA 3. Os eletrodos foram dispostos no equipamento de modo analisar a parte modificada com óxido das placas de titânio.

4.4.3 Espectroscopia de energia dispersiva

As análises de espectroscopia de energia dispersiva (EDS) foram realizadas através de um espectrômetro de energia dispersiva de raios X – OXFORD modelo SWIFT ED acoplado ao MEV.

4.5 Caracterização eletroquímica

Preparadas as placas de titânio modificadas com os óxidos, deu-se início às análises eletroquímicas. Utilizando as placas de titânio, com modificações feitas em uma área variando de 1,5 a 2,0 cm², como eletrodo de trabalho, montou-se uma célula eletroquímica utilizando um eletrodo de calomelano saturado (ECS) como eletrodo referência e um eletrodo auxiliar consistindo em uma barra grande de grafite. Os eletrodos foram dispostos em um béquer de 100 mL de maneira que o eletrodo auxiliar ficasse o mais distante do eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência o mais próximo possível, a fim de minimizar a resistência da solução. Para finalizar a montagem da célula, adicionou-se aproximadamente 70 mL de solução de hidróxido de sódio (NaOH) 1,0 M. Todos os eletrodos foram conectados a um potenciostato/galvanostato Metrohm Autolab PGSTAT 128N ligado a um computador munido dos softwares controladores GPES e NOVA. Através destes softwares, foi possível elaborar ensaios controlando potencial e corrente na célula para realizar as análises de voltametria cíclica, cronoamperometria, espectroscopia de impedância eletroquímica e carga e descarga galvanostática. A Figura 10 consiste na montagem desta célula eletroquímica

Figura 10 – Célula eletroquímica de 3 eletrodos.



Fonte: autoria própria.

4.5.1 Janela de trabalho e ativação do eletrodo

Utilizando o eletrodo 2 como eletrodo de trabalho, foi preparada uma célula como descrita no item 4.5. Utilizando o software GPES foi programado um ensaio de voltametria cíclica utilizando uma velocidade de varredura de potencial de 25 mV s^{-1} para verificar uma janela de potencial onde não houvesse reações de desprendimento de oxigênio (RDO) e/ou hidrogênio (RDH). Determinou-se então que para os eletrodos 1, 2 e 3 a janela de trabalho seria de $-0,4$ a $0,3 \text{ V}$. O mesmo procedimento foi feito utilizando o eletrodo 4 como eletrodo de trabalho, e determinou-se que a janela de potencial de $-0,4$ a $0,5 \text{ V}$.

Uma vez determinada a janela de potencial de trabalho, foi feita uma ativação de cada eletrodo no momento do seu primeiro uso. A ativação consistiu em realizar 100 repetições de voltametria cíclica utilizando uma velocidade de varredura 100 mV s^{-1} na faixa de potencial condizente com o eletrodo.

4.5.2 Voltametria cíclica

Após a ativação, iniciou-se o estudo eletroquímico dos eletrodos através da voltametria cíclica. Realizou-se 30 ensaios de voltametria em diferentes velocidades de varredura, que variaram entre 1 a 500 mV s^{-1} , na faixa de potencial condizente com o eletrodo, observando o comportamento da carga.

A partir dos resultados de voltametria cíclica, escolheu-se uma região do voltamograma, numa variação de potencial de 100 mV , onde houvesse comportamento capacitivo, isto é, sem grandes variações de corrente causadas por reações de oxirredução. Foram realizados outros 30 ensaios de voltametria cíclica na faixa escolhida e utilizando as

mesmas velocidades de varredura aplicadas nas voltametrias anteriores, mas desta vez observando o comportamento da corrente em determinado potencial. Foi escolhida a faixa de potencial de $-0,15$ a $-0,05$ V e foi lida a corrente no potencial de $-0,07$ V.

4.5.3 Cronoamperometria

Diferente da voltametria cíclica, onde avalia-se a corrente com o aumento linear do potencial, a técnica da cronoamperometria consiste em aplicar um degrau de potencial e observar o comportamento da corrente com o decorrer do tempo. Dependendo do tempo em que se avalia a corrente, a cronoamperometria pode ser definida como de tempos curtos, quando realizada em até 100 ms, ou de tempos longos, quando realizada em até 15 s.

Desta forma, para realizar a cronoamperometria de tempos curtos manteve-se a diferença de potencial em 0 V durante 300 s e em seguida aplicou-se diferentes magnitudes de degrau no potencial variando de 0,025 a 0,3 V a um passo de 0,025 V, observando o comportamento da corrente durante 50 ms.

De maneira similar, para a cronoamperometria em tempos longos, estabilizou-se o potencial no limite inferior da janela de potencial, $-0,4$ V durante 300 s e aplicou-se um degrau de potencial na magnitude da janela de trabalho, 0,7 V, atingindo o potencial de 0,3 V, desta vez observando o comportamento da corrente durante 15 s.

4.5.4 Carga e descarga galvanostática

A carga e a descarga galvanostática consiste em avaliar o comportamento do potencial aplicando-se uma corrente constante. Desta forma, aplicou-se diferentes valores de corrente gravimétrica variando de 0,5 a 2,0 A g⁻¹, sempre limitando o potencial segundo a janela definida no item 4.5.1.

4.5.5 Espectroscopia de impedância eletroquímica

A Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) é uma técnica onde é possível avaliar as contribuições resistivas e capacitivas da célula eletroquímica. Para isso aplica-se um sinal de potencial alternado de pequena amplitude e avalia-se a impedância associada ao circuito equivalente da célula eletroquímica em diferentes valores de frequência. Neste trabalho aplicou-se um sinal senoidal de potencial com amplitude de 10 mV, variando-se a frequência de 10 kHz a 10 mHz, utilizando 10 pontos por década em diferentes valores de potenciais, variando de 0 a 0,3 V a um passo de 0,05 V.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesta seção, encontram-se discutidos os resultados das caracterizações dos materiais eletródicos por difratometria de raios-x (DR-X), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva (EDS), além de uma caracterização eletroquímica através das técnicas de voltametria cíclica (VC), cronoamperometria (CA) em tempos longos e curtos, Carga e Descarga Galvanostática (CDG) e Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE).

5.1 Difratometria de Raios-X

Através da técnica de DR-X é possível investigar as características estruturais e morfológicas de materiais cristalinos. A cristalinidade do material não é um fator necessário aos materiais eletródicos para supercapacitores, vide materiais à base de carbono que apresentam alta capacitância mesmo apresentando amorficidade. Desta forma, será utilizada esta técnica a fim de verificar uma possível cristalinidade do material e as fases existentes nele.

A Tabela 2 consiste na caracterização de confecção dos materiais avaliados por esta técnica. O material 1 é o material foco deste trabalho em que se deseja avaliar possíveis características eletroquímicas supercapacitivas e foi confeccionado a uma temperatura de 300°C. O material 2 consiste em um material conhecido por suas características eletroquímicas do tipo bateria e será utilizado ao longo deste trabalho a título de comparação, também confeccionado a 300 °C (ALCÁNTARA *et al.*, 2002; LI *et al.*, 2013)

Tabela 2 – Materiais para análises de difratometria de raios-x.

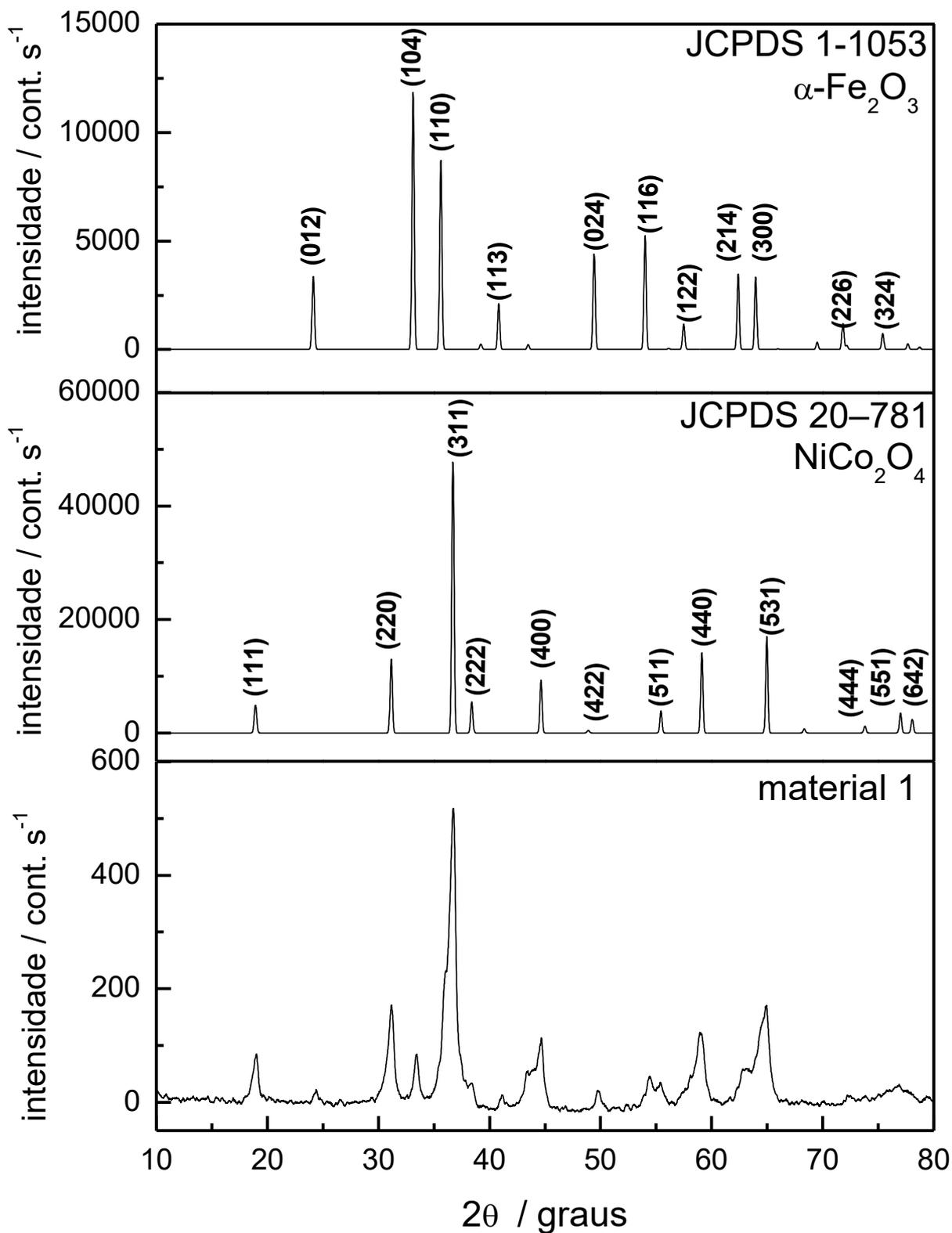
Amostra	Temperatura de calcinação	Composição molar
Material 1	300 °C	Ni : Co : Fe 30% : 30% : 40%
Material 2	300 °C	Ni : Co 50% : 50%

Fonte: autoria própria.

A Figura 11 consiste nos resultados de DR-X obtidos para o material 1. O difratograma para este material apresentou diversos picos alargados e de baixa intensidade, característico de materiais com baixa cristalinidade. Através da análise dos picos deste material foi possível identificar a presença de dois óxidos metálicos, a ferrita mista ternária de níquel e cobalto ($\text{NiCoFe}_2\text{O}_4$) e a hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), através dos cartões de identificação

JCPDS 20-781 e JCPDS 1-1053, respectivamente. O cartão JCPDS 20-781, mesmo sendo correspondente ao óxido de níquel e cobalto (NiCo_2O_4), pode ser utilizado para caracterizar $\text{NiCoFe}_2\text{O}_4$, uma vez que os raios atômicos dos átomos envolvidos são próximos.

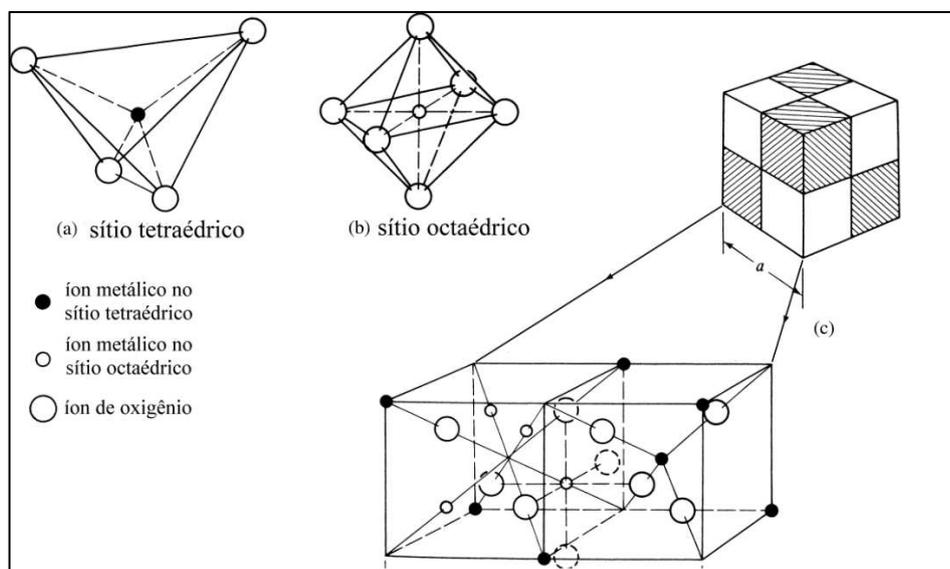
Figura 11 – Difratomogramas padrões e do material 1.



A ferrita de níquel e cobalto é um óxido com estrutura cristalográfica do tipo espinélio. Em geral cristais de espinélios normais possuem fórmula genérica AB_2O_4 onde A é um íon metálico bivalente, A^{2+} , e B um íon metálico trivalente, B^{3+} . Os espinélios são constituídos por uma rede cúbica de face centrada (CFC) complexa, onde cada unidade de célula é composta por 8 subunidades, com um total de 56 átomos envolvidos. Os íons de oxigênio (O^{2-}) possuem maior raio atômico e estão dispostos de forma compacta na célula, enquanto íons metálicos, com raio menor ocupam os espaços entre os átomos de oxigênio. Os íons bivalentes, A, ocupam interstícios tetraédricos na célula, onde cada canto do tetraedro corresponde a um átomo de oxigênio, enquanto os íons trivalentes, B, ocupam interstícios octaédricos, onde cada vértice do octaedro corresponde a um átomo de oxigênio (CULLITY; GRAHAM, 2009; FULAY; LEE, 2007; SMART; MOORE, 2016).

A ferrita sintetizada que compõe o material 1, é do tipo espinélio inverso. Neste caso os íons bivalentes, A^{2+} , ocupam necessariamente sítios octaédricos, enquanto íons provenientes de B podem ocorrer com bivalência, B^{2+} , ocupando também sítios octaédricos, ou com trivalência, B^{3+} , ocupando necessariamente sítios tetraédricos. Então, a ferrita mista de níquel possui 3 íons metálicos bivalentes, ocupando sítios octaédricos, a saber Ni^{2+} , Co^{2+} e Fe^{2+} , e íons Fe^{3+} ocupando sítios tetraédricos. A Figura 12 consiste em uma representação de uma célula do tipo espinélio (CULLITY; GRAHAM, 2009; FULAY; LEE, 2007; SMART; MOORE, 2016).

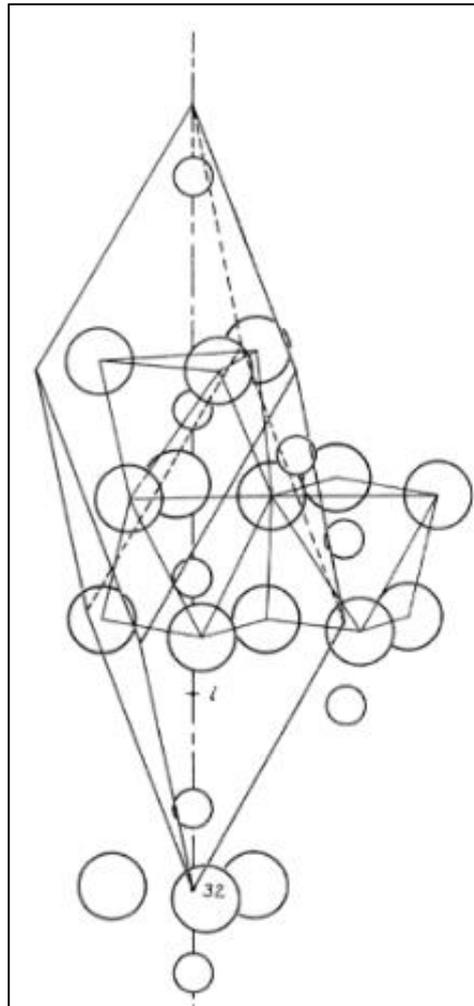
Figura 12 – Estrutura do espinélio. (a) sítio tetraédrico, (b) sítio octaédrico, (c) cúbica de face centrada com suas 8 divisões.



Fonte: Adaptado de Cullity e Graham (2009).

O nitrato de ferro (III) utilizado no preparo do material 1 pode ter sofrido oxidação separadamente dos demais componentes, levando a formação de óxido de ferro (III), também conhecido como hematita. A célula unitária é romboédrica, contendo 4 íons de ferro e seis átomos de oxigênio como sugere a Figura 13, onde os círculos maiores correspondem aos átomos de oxigênio e os menores aos átomos de ferro (BLAKE *et al.*, 1970).

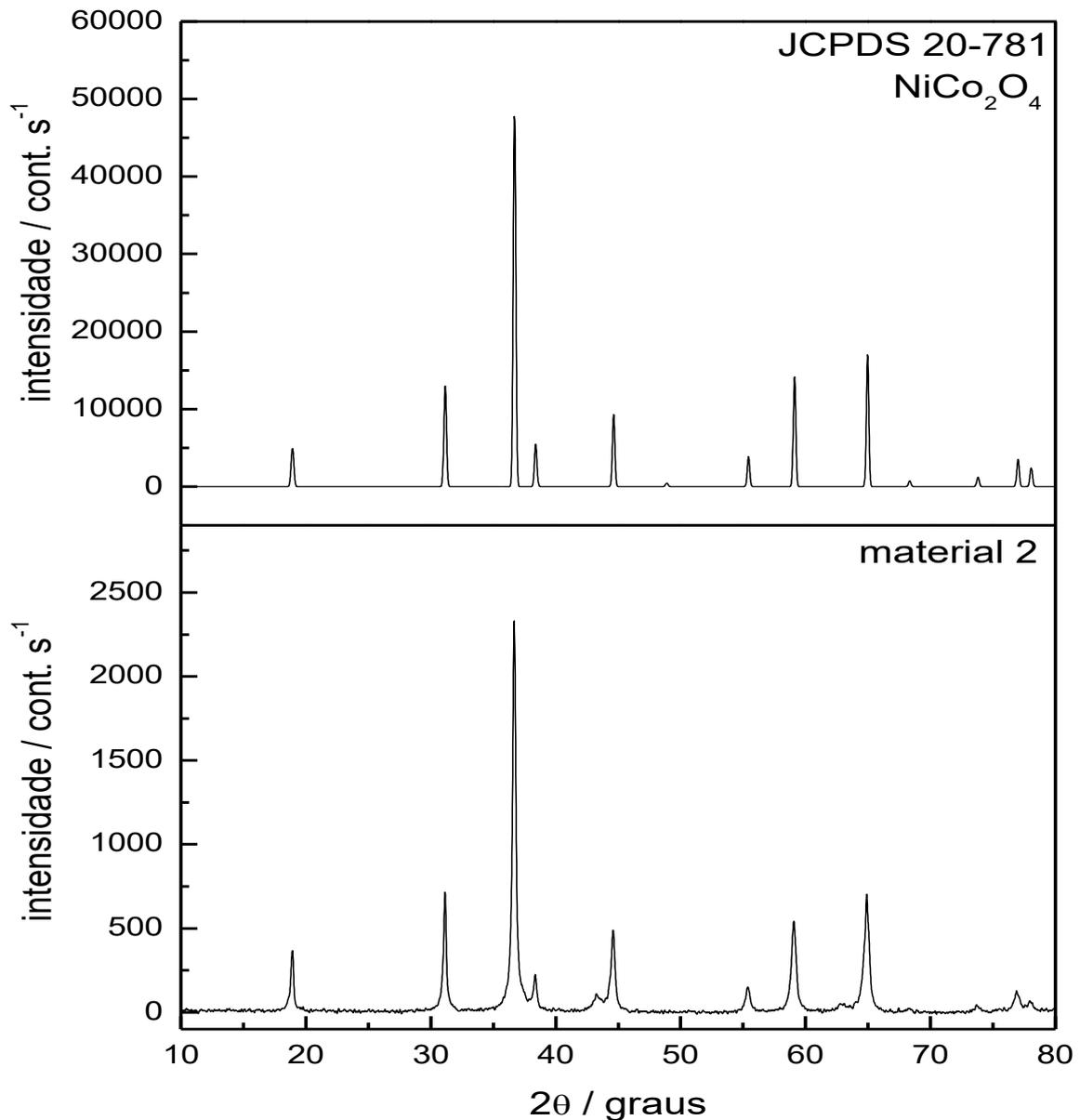
Figura 13 – Estrutura romboédrica da hematita.



Fonte: BLAKE *et al.* (1970).

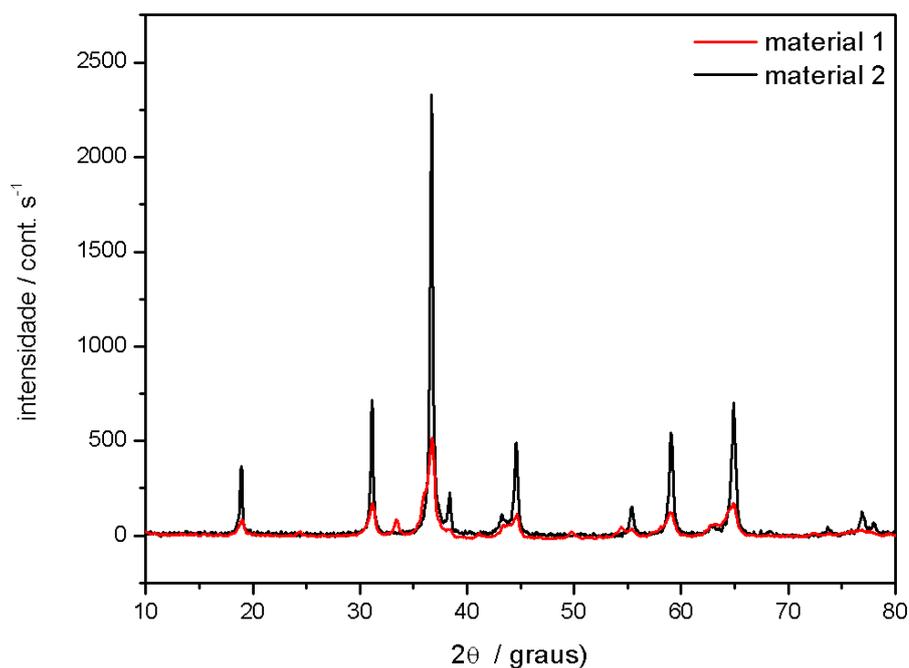
Já o material 2 é constituído por óxido de níquel e cobalto, NiCo_2O_4 , com rede cúbica do tipo espinélio inverso, com átomos de níquel em sítios octaédricos, Ni^{2+} , e átomos de cobalto em sítios tetraédricos como Co^{3+} e em sítios octaédricos como Co^{2+} . A Figura 14 consiste nos resultados de DR-X para o material 2 e o padrão utilizado na análise. (CULLITY; GRAHAM, 2009).

Figura 14 – Difratogramas padrão e do material 2.



Fonte: autoria própria.

A Figura 15 é apresentada para denotar a diferença entre os difratogramas do material 1 e 2. Fica evidente a diferença entre as intensidades dos picos do material com íons de ferro e sem íons de ferro, bem como o alargamento destes picos. Os resultados indicam que a adição de ferro ocasiona uma desordem na rede cristalina. Uma quantidade em excesso do níquel no material 2 para a formação de NiCo_2O_4 pode ter garantido a maior ordenação da rede, com a maioria dos átomos de níquel em sítios octaédricos. Já no material 1, o níquel em menor quantidade dá lugar aos íons de cobalto e ferro em sítios octaédricos, desordenando a rede cristalina. Freitas *et al.* (2016) também viu seu material diminuir a intensidade de seus picos de difração à medida que se utilizava menos níquel para compor as redes.

Figura 15 – Comparação entre os difratogramas do material 1 e 2.

Fonte: autoria própria.

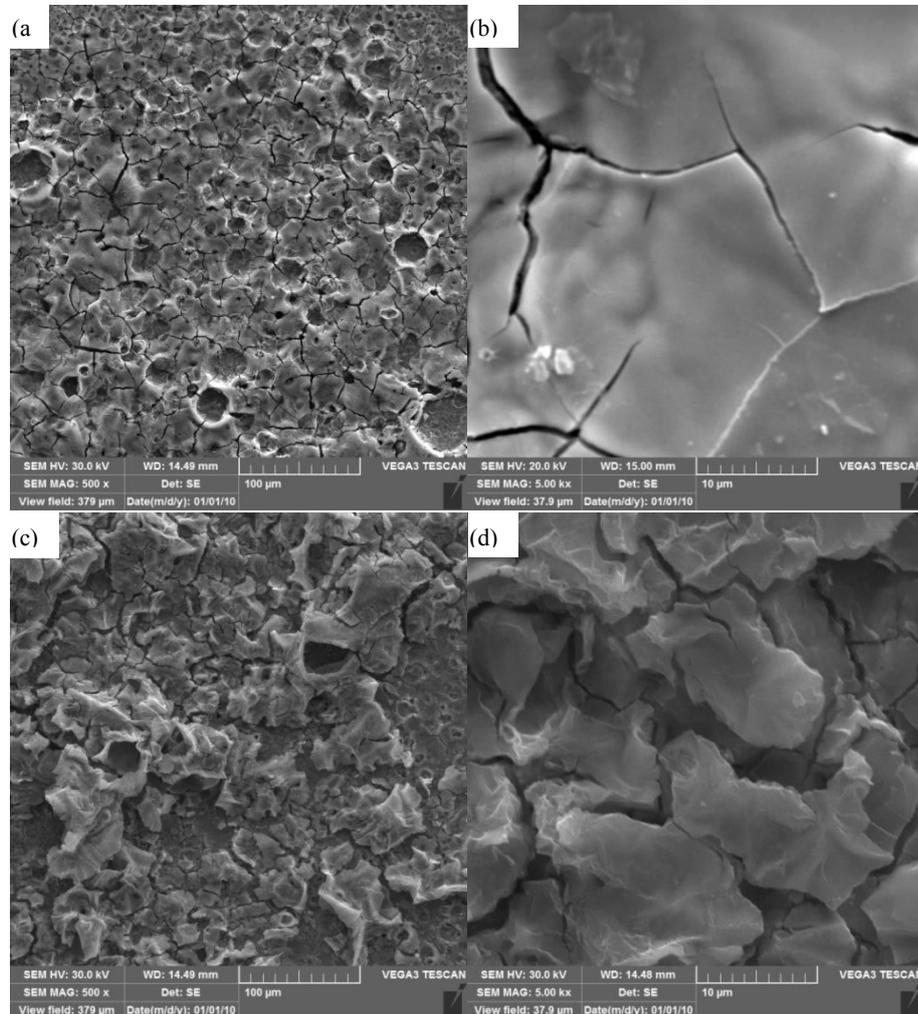
5.2 Microscopia Eletrônica de Varredura

Com o material depositado sobre as chapas de titânio, foi realizada uma análise de MEV a fim de conhecer a superfície eletródica de trabalho. Segundo Spinolo, Ardizzone e Trasatti (1997), elementos como rachadura, trincas, poros e contornos de grão são regiões onde o eletrólito possui dificuldade de acessar. Desta forma, é difícil obter sinais eletroquímicos dessas regiões, por isso se faz necessário conhecer bem o filme de óxido depositado.

As Figuras 16-a e 16-b consistem nas imagens de MEV para os eletrodos 2, composto por $\text{NiCoFe}_2\text{O}_4$, confeccionado a 300°C . Foi possível observar uma ótima cobertura do filme de óxido sobre a chapa de titânio com rachaduras e crateras espalhadas aleatoriamente sobre a superfície do eletrodo. Também se realizou imagens de MEV para o eletrodo 4, composto por NiCo_2O_4 , confeccionado a 300°C , onde foi possível avaliar também rachaduras e crateras aleatoriamente distribuídas, como mostra a Figura 16-c e 16-d. Desta forma, pode-se entender que os eletrodos confeccionados são compostos por regiões onde a difusão de íons do eletrólito é dificultada e por isso a resposta da região a algum sinal eletroquímico só é percebida em análises eletroquímicas mais lentas. A existência de rachaduras no filme está diretamente relacionada ao modo como ele foi resfriado. Como constataram Rufino, Faria e Silva (2011), um resfriamento brusco, choque térmico, de um óxido misto metálico leva a formação de rachaduras ao filme, como é o caso do presente

trabalho, enquanto um resfriamento lento, leva a formação de um filme contínuo, com poucas rachaduras.

Figura 16 – Imagens de MEV para o Eletrodo 2 e 4.



Fonte: autoria própria.

Observa-se que o filme depositado no eletrodo 2, apesar de rugoso, possui um grau de uniformidade, formando um filme contínuo, enquanto o filme depositado no eletrodo 4 apresenta um crescimento bastante desordenado, como pode ser observado nas microscopias em aumento de 100 μm. Com as microscopias com aumento em 10 μm fica evidente esta diferença entre os materiais, uma vez que o eletrodo 2 possui unidades do filme em um mesmo plano separadas por microfissuras e o eletrodo 4 possui um filme completamente fragmentado, separado por rachaduras maiores e com partículas crescendo uma sobre as outras.

5.3 Espectroscopia de Energia Dispersiva

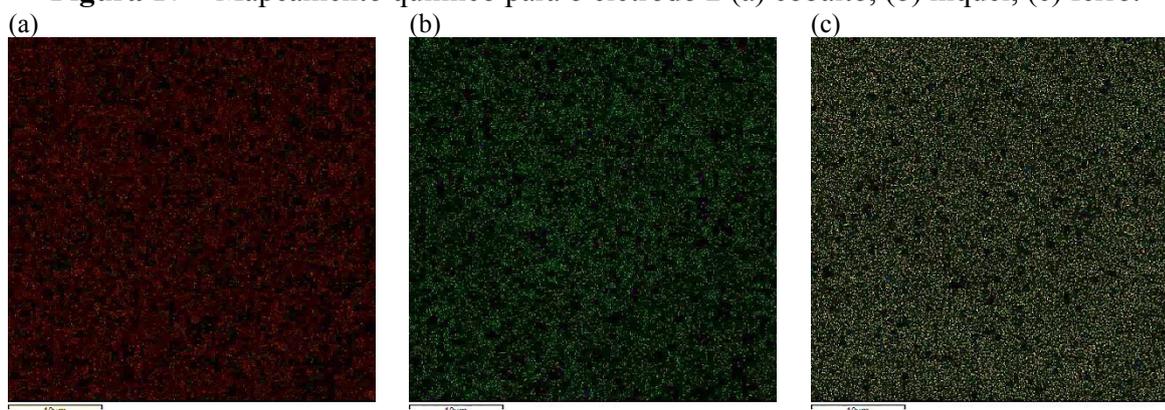
Através de uma análise da EDS é possível realizar uma caracterização química de uma determinada região do eletrodo. A técnica foi aplicada ao eletrodo 2, em uma região aleatória. Os resultados da composição elementar presente neste eletrodo são apresentados na Tabela 3. A Figura 17 consiste no mapeamento químico de superfície via EDS para o eletrodo em questão. Todos os elementos utilizados na confecção do eletrodo foram encontrados através de da técnica de EDS.

Tabela 3 – Resultados de EDS para o eletrodo 2.

Elemento	% mássica	%atômica
O	36	67
Fe	29	15
Co	19	10
Ni	16	8

Fonte: autoria própria.

Figura 17 – Mapeamento químico para o eletrodo 2 (a) cobalto, (b) níquel, (c) ferro.



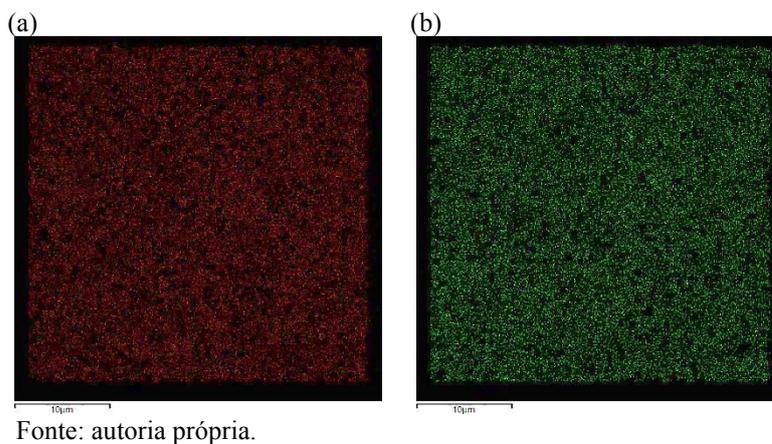
Fonte: autoria própria.

Avaliando os resultados obtidos, pode-se observar que a proporção proposta neste trabalho para produção da ferrita de níquel e cobalto não estequiométrica de 40% de Fe, 30% de Ni e 30% de Co foi identificada na área avaliada, que consta 46% de Fe, 30% de Co e 24% de Ni em relação ao total de metais presentes. O mapeamento de átomos não apresentou concentração de nenhuma espécie em qualquer área do mapa, indicando que os metais formaram uma rede aleatoriamente distribuída, mesmo com proporções não estequiométricas do óxido visado. Este resultado foi possível devido os metais utilizados possuem raio atômico de magnitude próxima. Foram realizados os mesmos estudos para o eletrodo 4, a base de espinélio de níquel e cobalto não estequiométrico, confeccionado a 300 °C. A análise elementar está disposta na Tabela 4 e o mapeamento é ilustrado pela Figura 18.

Tabela 4 – Resultados de EDS para o eletrodo 4.

Elemento	% mássica	%atômica
O	29	60
Co	36	20
Ni	35	20

Fonte: autoria própria.

Figura 18 – EDS para o Eletrodo 2. Distribuição de (a) cobalto, (b) níquel.

Fonte: autoria própria.

Os resultados revelaram uma porcentagem atômica idêntica para Ni e Co para a região avaliada, indicando que a proporção adotada na metodologia deste trabalho foi mantida com sucesso. Ainda percebe-se que os metais estão distribuídos homogeneamente por todo o mapa indicando que o espinélio agregou bem a quantidade excessiva de níquel em sua rede de átomos.

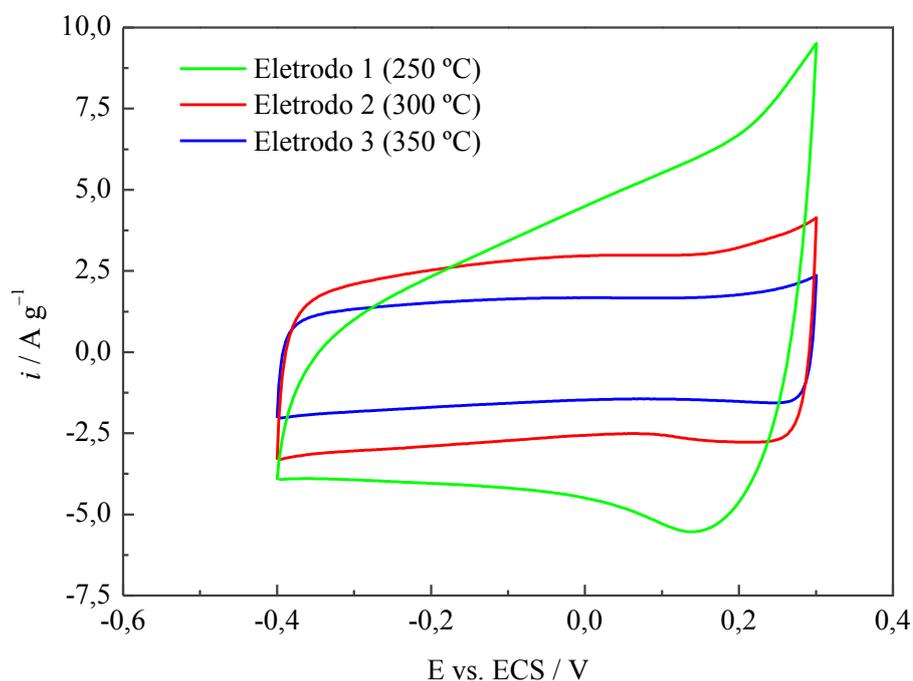
5.4 Voltametria Cíclica

A técnica de voltametria cíclica permite avaliar como a corrente no sistema varia ao longo de uma janela de trabalho. Para sistemas do tipo RC de baixa resistência é possível utilizar os dados de voltametria cíclica para cálculo de capacitância específica.

A Figura 19 consiste nos resultados de voltametria cíclica em velocidade de varredura de 50 mV s^{-1} para os eletrodos 1, 2 e 3. Pode-se observar que os voltamogramas obtidos para os eletrodos 2 e 3 consistem em uma boa representação de voltamogramas de sistemas do tipo RC de baixa resistência ôhmica, perfil retangular, operando em uma janela de trabalho de $0,7 \text{ V}$ ($-0,4$ a $0,3 \text{ V}$), em relação ao eletrodo de calomelano saturado (ECS). Já através do voltamograma para o eletrodo 1, observa-se o aumento brusco de corrente à medida que se aproxima do limite superior da janela de trabalho.

Figura 19 – Voltamogramas cíclicos obtidos para os diferentes eletrodos.

Condições: NiCoFe₂O₄; NaOH 1 M; T = 24 °C e v = 50 mV s⁻¹



Fonte: autoria própria.

Acredita-se que este aumento de corrente observado no eletrodo 1 deve-se à corrente faradaica proveniente da reação de desprendimento de oxigênio, RDO, na superfície do eletrodo, que uma vez adsorvido na superfície, pode ser reduzido novamente a íons de hidróxido como sugere a Equação 35.



Ao que tudo indica, as condições de preparo do filme de óxido para o eletrodo 1 gerou um material catalítico para a RDO, podendo ser realizada em baixos valores de potenciais. Materiais de cobalto e ferro são promissores no desenvolvimento de materiais catalíticos nesta área e podem ter sido os responsáveis por esta catálise (Li *et al.*, 2019). A RDO pode acontecer de forma brusca, danificando a superfície do filme de óxido, além de que para células eletroquímicas fechadas, a constante geração de gases no interior da célula, tanto por RDO, quanto por reações de desprendimento de hidrogênio, RDH, pode provocar a explosão da célula.

Desde então, já se considera que o filme de óxido produzido a 250°C, eletrodo 1, não seria um bom candidato a compor materiais eletródicos do tipo supercapacitores, uma vez que a célula eletroquímica não se comportou como um sistema do tipo RC de baixa

resistência ôhmica, comprovado pelo perfil voltamétrico não retangular, além de apresentar desprendimento de gases na janela de trabalho avaliada.

Os sistemas montados com os eletrodos 2 e 3 apresentaram voltamograma quase-retangular, digno de sistemas verdadeiramente capacitivos. Isso ocorre devido à pseudocapacitância associada às transições de oxidação dos metais envolvidos em sua composição, níquel, cobalto e ferro estarem homogeneamente distribuída ao longo da janela de trabalho. A Tabela 5 apresenta as diferentes possibilidades de transição de número de oxidação pra estes metais e o potencial em que ocorrem.

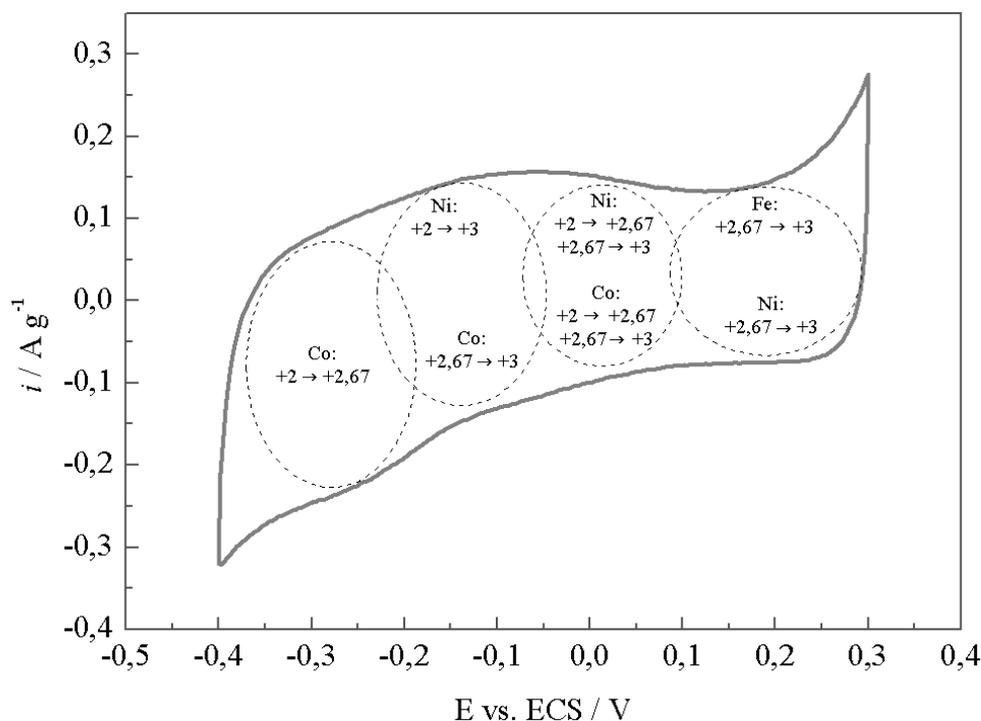
Tabela 5 – Limites dos domínios de estabilidade relativa para sólidos.

	Transição	Reação	E vs. ECS (V)	Observação
Fe	+2 → +2,67	$3\text{FeO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$	-1,27	-
	+2 → +3	$2\text{FeO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$	-1,13	Anidro
	+2 → +3	$2\text{FeO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$	-0,80	Hidróxido
	+2,67 → +3	$2\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{Fe}_2\text{O}_3 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$	-0,85	Anidro
	+2,67 → +3	$2\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{Fe}_2\text{O}_3 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$	0,13	Hidróxido
Co	+2 → + 2,67	$3\text{CoO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Co}_3\text{O}_4 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$	-0,08	Hidróxido
	+2 → + 2,67	$3\text{CoO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Co}_3\text{O}_4 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$	-0,29	Anidro
	+2,67 → +3	$2\text{Co}_3\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{Co}_2\text{O}_3 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$	-0,05	-
Ni	+2 → + 2,67	$3\text{NiO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ni}_3\text{O}_4 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$	-0,18	Hidróxido
	+2 → + 2,67	$3\text{NiO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ni}_3\text{O}_4 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$	-0,20	Anidro
	+2 → +3	$2\text{NiO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ni}_2\text{O}_3 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$	-0,04	Hidróxido
	+2 → +3	$2\text{NiO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ni}_2\text{O}_3 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$	-0,05	Anidro
	+2,67 → +3	$2\text{Ni}_3\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{Ni}_2\text{O}_3 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$	0,23	-

Fonte: Adaptado de Pourbaix (1974).

A Figura 20 ilustra os resultados de voltametria cíclica do eletrodo 2 para uma velocidade de varredura de 5 mV s^{-1} , onde pode-se ver as bandas oxirredução espalhadas por todas a janela de potencial. A pseudocapacitância das reações do estado sólido aliada à capacitância inerente ao material culmina em um resultado de voltametria similar pra sistemas do tipo RC de baixa resistência ôhmica.

Figura 20 – Voltamograma cíclico para o Eletrodo 2. Bandas redox distribuídas ao longo da janela de trabalho. Condições: NiCoFe₂O₄; NaOH 1 M; T = 24 °C e $v = 25 \text{ mV s}^{-1}$.



Fonte: autoria própria.

Em seu trabalho, Kulal *et al.* (2011) avaliaram um filme de óxido de ferro II, Fe₂O₄, quimicamente depositado em substrato de vidro/aço inoxidável, em eletrólito de NaOH 1 M. Os autores conseguiram trabalhar em uma janela de 0,7 V, limitada em -0,6 a 0,1 V, em relação a um ECS. O perfil do voltamograma obtido por Kulal e seus colaboradores também é retangular em baixas velocidades de varredura, mas em velocidades de varredura mais expressivas, os voltamogramas tem grande deformação nos potenciais de extremidade da janela, indicando uma corrente faradaica que pode ser de natureza de reações de desprendimento de gases. Nagarajan e. Zhitomirsky (2006) avaliaram filmes de magnetita, γ -Fe₂O₃, em meio de sulfato de sódio e tiosulfato de sódio, Na₂SO₄ e Na₂S₂O₃ respectivamente, conseguindo trabalhar em uma janela de potencial de 0,8 V (-0,9 a -0,1 V), em relação ao ECS. Os resultados obtidos por Nagarajan e. Zhitomirsky indicam um perfil capacitivo, com bandas levemente concentradas próximo ao potencial de -0,1 V. Os perfis de voltamograma destes dois trabalhos que avaliam óxidos de ferro corroboram para o entendimento da função do ferro como um eletrocatalisador na RDO. Ticianelli, Camara e Santos. (2005) apontam o ferro e o cobalto como bons metais para compor ligas de platina para eletrocatalise na redução de oxigênio em células a combustível, diminuindo de forma apreciável o sobrepotencial necessário para que a reação eletródica aconteça.

Shinde *et al.* (2006) estudaram filmes finos de óxido de cobalto, Co_3O_4 , suportados em substrato de vidro revestidos com óxido de estanho dopado com flúor (FTO - *fluorine doped tin oxide*) em hidróxido de potássio, KOH, 2 M. Os resultados dos autores revelam um perfil capacitivo com bandas concentradas nos potenciais inferiores da janela de 0,6 V (-0,6 a 0 V) em relação ao eletrodo de calomelano saturado. Nam e Kim (2002), verificaram o comportamento de filmes de óxido de níquel, NiO, depositados em uma folha de ouro, em meio de KOH 1M, que apresentaram voltamogramas com picos de corrente anódica e catódica expressivos em 0,368 e 0,203 V em relação ao ECS, divergindo do perfil capacitivo ideal, com pseudocapacitância distribuída em toda janela, obrigando os autores a utilizar uma faixa de potencial menor, condizente para caracterização de pseudocapacitores, -0,1 a 0,25 V. O espinélio de níquel e cobalto, NiCo_2O_4 , suportado em tela de níquel foi estudado por Wu *et al.* (2011), trabalhando em uma janela de 0,5 V (de 0 a 0,5 V em relação ao ECS), observando picos expressivos de corrente anódica e catódica e, 0,35 V e 0,27 V respectivamente. Este perfil, assim como no caso do NiO, diverge do esperado para sistemas capacitivos, e a carga associada a este tipo de voltamograma está relacionada à propriedade capacidade, empregada em dispositivos do tipo bateria, e não à capacitância, empregada em capacitores. Neste caso o processo faradaico está relacionado ao processo de difusão semi-infinita na interface eletrodo-solução e não às reações redox de sub-superfície de elevada reversibilidade.

Espinélios de ferritas metálicas têm sido estudadas nos últimos anos como material eletródico para compor capacitores eletroquímicos devido sua boa condutividade, várias transições redox, facilidade de síntese, abundância e seguridade ambiental. Aparna *et al.* (2018) estudaram ferritas do tipo espinélio e espinélio inverso de fórmula MFe_2O_4 , com M = Fe, Co, Ni, Mn, Cu, Zn suportadas em papel carbono. Para todos os materiais Aparna e seus colaboradores verificaram uma apreciável janela de potencial pseudocapacitiva, isto é, quase-retangular. A maior janela de potencial que os autores trabalharam foi a do eletrodo composto pela ferrita de cobalto, CoFe_2O_4 , de magnitude 0,65 V em relação ao eletrodo de prata/cloreto de prata (Ag/AgCl).

Ferritas ternárias mistas também têm sido estudadas para compor dispositivos supercapacitivos. Bhujun *et al.* (2017) estudou ferritas ternários de fórmula química ABFe_2O_4 , com A e B sendo de níquel, cobalto ou cobre, suportados com negro de fumo (*carbon black*). Os estudos foram conduzidos em célula de 2 eletrodos de formar assimétrica como um eletrodo de negro de fumo, com janela de potencial pseudocapacitiva de 2 V, de -1 a

1 V. Recentemente Faid e Ismail (2019) desenvolveram um material nanoestruturado de $\text{NiCoFe}_2\text{O}_4$ na forma de bastonetes que me uma célula de para uma célula de 2 eletrodos com configuração assimétrica com u eletrodo a base de carvão ativado. Nestes ultimo estudo, mesmo observando bandas redox concentradas em determinados potenciais nos voltamogramas obtidos, Faid e Ismail utilizaram da configuração de célula assimétrica de dois eletrodos para obter um voltamograma retangular e confeccionar um dispositivo supercapacitivo de alto desempenho.

5.4.1 Retenção da Capacitância

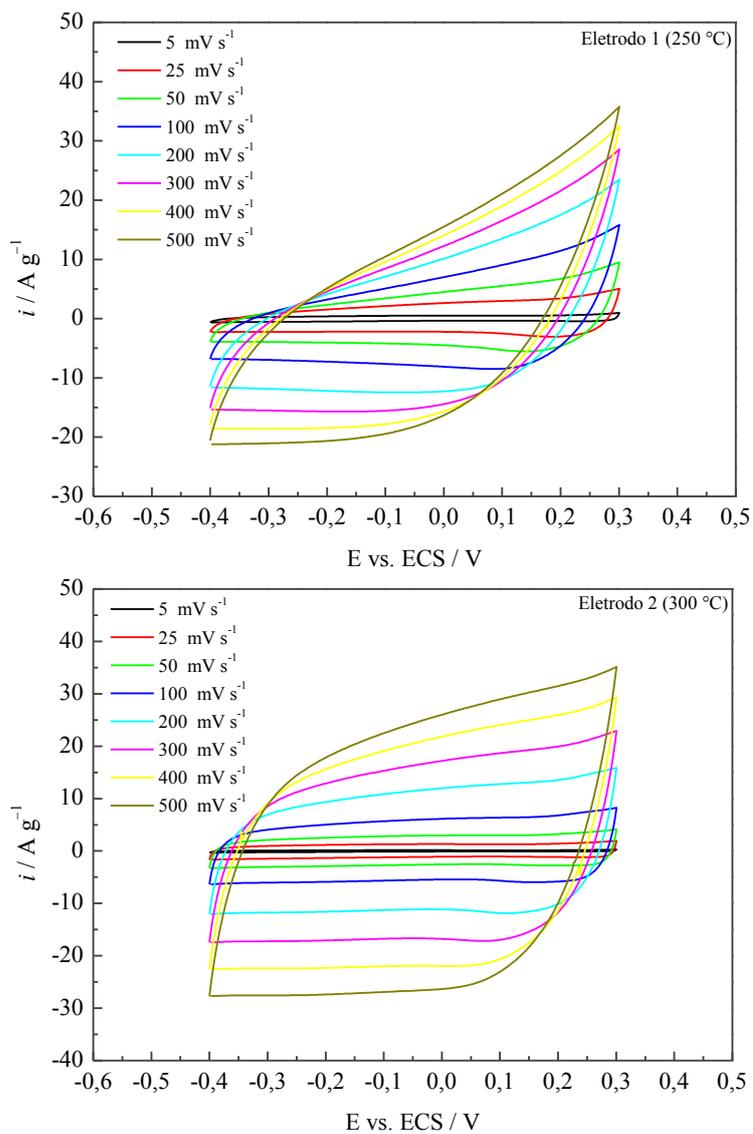
Uma vez que se obteve perfis voltamétricos característicos para sistemas capacitivos, é possível mensurar a capacitância destes eletrodos através da voltametria cíclica. Ainda, é possível avaliar o comportamento da capacitância com a velocidade de varredura empregada na voltametria. A Figura 21 ilustra o perfil voltamétrico dos eletrodos 1, 2 e 3 respectivamente com o aumento da velocidade de varredura.

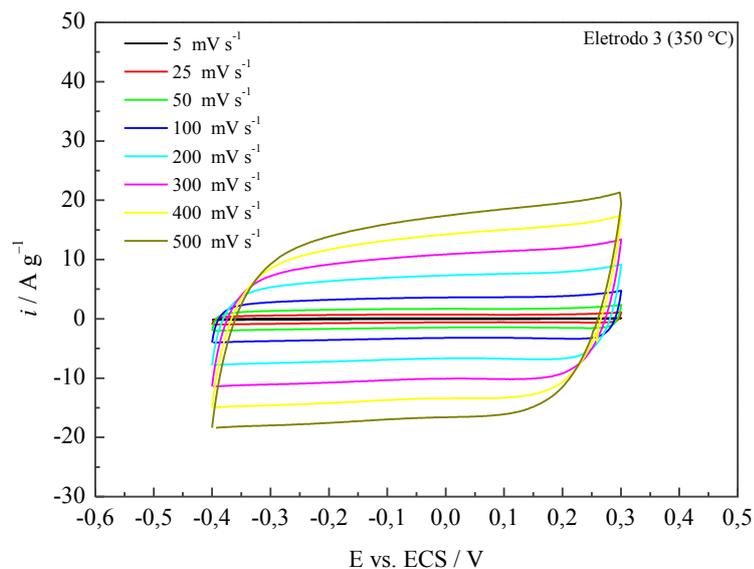
Pode-se perceber o aumento da corrente capacitiva e faradaica com o aumento da velocidade de varredura. Para os eletrodos 2 e 3 verificou-se baixa distorção do perfil pseudocapacitivo em altas velocidades de varredura. Nota-se, que os voltamogramas para o eletrodo 1 se deformam com o aumento da velocidade, distanciando ainda mais do perfil retangular esperado para sistemas capacitivos. Este comportamento indica a existência de uma corrente faradaica correspondente à RDO, com dependência da raiz da velocidade de varredura, tal como previstos as diferentes equações previstas por Randles e Sevcik (BARD; FAULKNER, 2001).

Muitos dos materiais relatados na literatura apresentam voltamogramas com grandes desvios de comportamento pseudocapacitivo ideal, com deformações nos voltamogramas quase-retangulares em velocidades de varreduras moderadas. O presente trabalho utilizou de velocidades de varredura consideráveis para demonstrar o comportamento do material em situações onde a tensão varia de forma brusca, $0,5 \text{ V s}^{-1}$, por exemplo. No seu trabalho, Aparna *et al.* (2018) avaliaram suas diversas ferritas em velocidades de varredura que variaram de 2 a 100 mV s^{-1} onde, para a ferrita de cobalto, material com a maior janela de potencial avaliado, observou-se um aumento concentrado da corrente faradaica no potencial superior da janela de trabalho em 100 mV s^{-1} , desviando do comportamento ideal logo em velocidades de varreduras moderadas. Assim como neste trabalho, Sagu, Wijayantha e Tahir. (2017) também avaliaram seu filme de óxido em altos valores de velocidade de varredura, mas em uma célula simétrica de 2 eletrodos compostos por CoFe_2O_4 suportados em FTO,

observando desvio do comportamento retangular dos voltamogramas em velocidades superiores a 300 mV s^{-1} .

Figura 21 – Voltametrias cíclicas para os diversos eletrodos para diferentes velocidades de varredura. Condições: $\text{NiCoFe}_2\text{O}_4$; $\text{NaOH } 1 \text{ M}$; $T = 24 \text{ }^\circ\text{C}$.



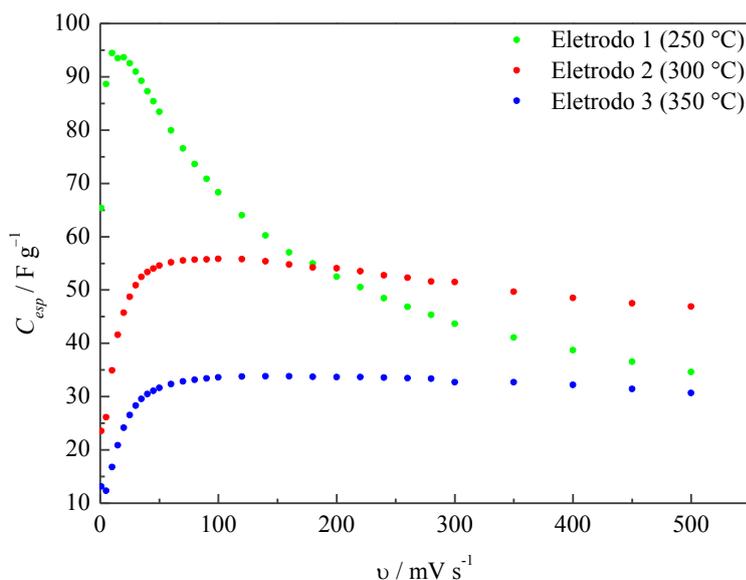


Fonte: autoria própria.

Através da Equação 15 apresentada na seção 3.2.4.1, foi possível calcular a capacitância específica do eletrodo para cada velocidade de varredura associada ao voltamograma. A Figura 22 apresenta os resultados de capacitância específica associados a uma velocidade de varredura para os eletrodos 1, 2 e 3.

$$C_{esp} = \frac{Q}{mV} = \frac{\int_{V_f}^{V_i} i dt}{m(V_f - V_i)} \quad (15)$$

Figura 22 – Retenção da capacitância específica com o aumento da velocidade de varredura. Condições: NiCoFe₂O₄; NaOH 1 M; T = 24 °C



Fonte: autoria própria.

Através da Figura 22 fica evidente um comportamento ativação para os eletrodos 2 e 3, atingindo um valor máximo por volta de 100 mV s^{-1} . Após atingir o máximo, a C_{esp} diminui com o aumento da taxa. O eletrodo 1 não passa por este processo de ativação, já tendo C_{esp} elevada em baixíssimas velocidades de varredura.

Segundo os resultados de retenção de capacitância, o eletrodo 1 atinge uma C_{esp} de 94 F g^{-1} em uma velocidade de varredura de 10 mV s^{-1} , e ao fim da análise, em uma voltametria a 500 mV s^{-1} , apresentou uma capacitância específica de 35 F g^{-1} , resultando em uma retenção de capacitância de aproximadamente 37%. Este comportamento é devido à pseudocapacitância inerente ao processo faradaico de RDO, que consiste em um processo demorado, devido à difusão semi-infinita de espécies na superfície eletródica e questões de resistência à transferência de carga. Em altas velocidades de varredura, o potencial é aplicado de maneira muito rápida, em $v = 500 \text{ mV s}^{-1}$ o ciclo de voltametria completo acontece em menos de 3 s, impedindo que a reação se desenvolva de maneira efetiva. Neste caso, a difusão das espécies do eletrólito para a superfície do eletrodo é demorada e limita o processo de transferência de carga, que caso ocorra, é desenvolvido apenas em sítio eletroquimicamente ativos de fácil acesso pelo eletrólito. Logo os altos valores de capacitância para o eletrodo 1 são um tanto ilusórios.

Já o eletrodo 2, apresenta a maior C_{esp} em ensaios a 100 mV s^{-1} , atingindo o valor de 56 F g^{-1} . Em 500 mV s^{-1} , apresenta capacitância de 47 F g^{-1} indicando uma retenção de capacitância de 84% aproximadamente, sendo o melhor resultado obtido para os eletrodos avaliados.

O eletrodo 3 apresentou o valor de 34 F g^{-1} para a maior C_{esp} em voltametria realiza a 140 mV s^{-1} . Em 500 mV s^{-1} , foi obtido o valor de 31 F g^{-1} para C_{esp} . Observa-se que este eletrodo apresentou uma ótima retenção de capacitância ($\sim 91\%$), mas uma capacitância inferior ao eletrodo 2.

Em suas análises, Bhujun *et al.* (2017) obtiveram uma C_{esp} de 60 F g^{-1} para seus eletrodos a base de $\text{NiCoFe}_2\text{O}_4$ em 5 mV s^{-1} , mesma magnitude de C_{esp} máxima obtida pelo eletrodo 2. Porém Bhujun e seus colaboradores relatam uma retenção de capacitância de 42% em velocidades de varredura moderada, 100 mV s^{-1} , metade da retenção obtida pela análise de voltametria do eletrodo 2 em velocidade de varredura cinco vezes maior. Os autores também relatam uma capacitância máxima de 221,1 e $16,9 \text{ F g}^{-1}$ para $\text{CuCoFe}_2\text{O}_4$ e $\text{NiCuFe}_2\text{O}_4$ respectivamente, em 5 mV s^{-1} com uma redução para 37,6 e $6,53 \text{ F g}^{-1}$

respectivamente, em 100 mV s^{-1} , valores bem abaixo dos obtidos pelo eletrodo 2, mesmo em velocidades de varredura elevadas.

Aparna *et al.* (2018) mensura um valor de C_{esp} para seu eletrodo de CoFe_2O_4 de $444,78 \text{ F g}^{-1}$, a 2 mV s^{-1} . Este valor relatado por Aparna e seus colaboradores é maior que qualquer eletrodo avaliado neste trabalho, mas seus resultados são um tanto inconclusivos, uma vez a corrente avaliado em seus voltamogramas estão na ordem de 10^{-4} A , sendo necessária uma massa de material eletródico na ordem de μg menor para se obter tal capacitância. Os resultados de carga e descarga galvanostática dos autores corroboram para o entendimento de uma capacitância bem menor do que a relatada, na ordem de 49 F g^{-1} , como será discutido na seção 5.6. Por fim, os autores descrevem uma imensa perda de capacitância em velocidades de varredura moderada, 100 mV s^{-1} , com retenção de aproximadamente 20% da capacitância máxima mensurada, resultado bem inferior ao obtido neste trabalho.

5.4.2 Morfologia dos filmes de óxido

Ainda é possível estudar a morfologia dos filmes de óxido através da voltametria cíclica. Para tal, utiliza-se o método de Ardizzone, Fregonara e Trasatti. (1990) para o cálculo da porosidade eletroquímica e o método de Silva, Faria e Boodts (2001). para o cálculo do fator de morfologia. Estas metodologias avaliam a perda de um sinal com o aumento da velocidade de varredura, associando-a à existência de áreas superficiais de difícil acesso.

5.4.2.5 Porosidade eletroquímica

Esta primeira metodologia, avalia a dependência da carga com a velocidade de varredura do potencial como sugerem as Equações 36 e 37, onde, mensurando seus coeficientes lineares, é possível determinar a carga interna q_{esp}^i pela Equação 38 e conseqüentemente a porosidade eletroquímica pela Equação 39 (Ardizzone; Fregonara; Trasatti, 1990; TELES *et al.*, 2017).

$$q_{\text{esp}}(v) = q_{\text{esp}}^e + A \frac{1}{\sqrt{v}} \quad (36)$$

$$\frac{1}{q_{\text{esp}}(v)} = \frac{1}{q_{\text{esp}}^t} + B\sqrt{v} \quad (37)$$

$$q_{\text{esp}}^i = q_{\text{esp}}^t - q_{\text{esp}}^e \quad (38)$$

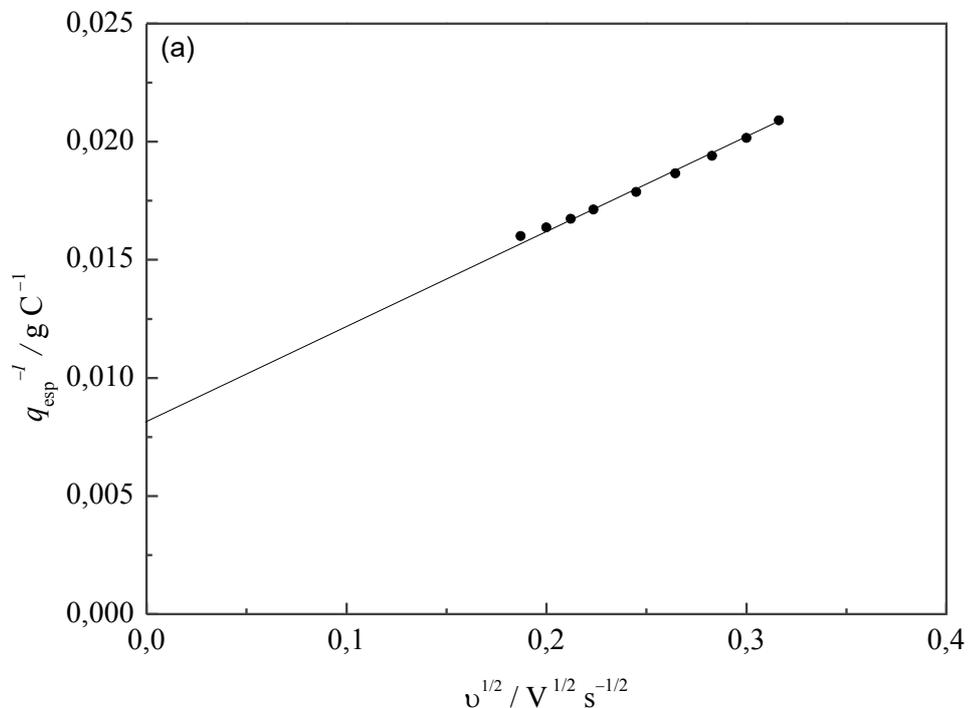
$$\phi = \frac{q_{\text{esp}}^i}{q_{\text{esp}}^t} \quad (39)$$

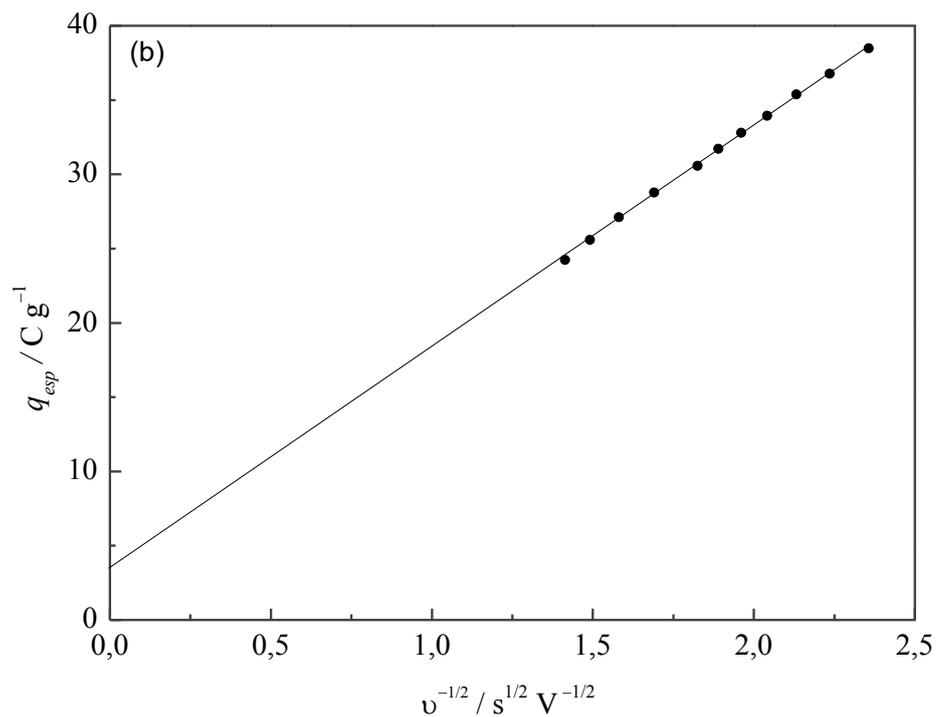
onde: q_{esp}^e , q_{esp}^i , q_{esp}^t são as cargas específicas externa e interna total, respectivamente, A e B são constantes intrínsecas a cada filme de óxido e ϕ é a porosidade eletroquímica.

A metodologia prevê que em altas velocidades de varredura, a carga do eletrodo é desenvolvida majoritariamente na superfície mais exposta do eletrodo, região externa, isto é, não é observado sinal de resposta, corrente, à tensão fornecida na região onde o eletrólito acessa com dificuldade. Desta forma, utilizando a Equação 36, para um valor de velocidade de varredura muito alto, o termo $A \frac{1}{\sqrt{v}}$ imediatamente é anulado e a carga avaliada é a q_{esp}^e .

Já para baixas velocidades de varredura, a carga é desenvolvida tanto nas superfícies de fácil acesso, quanto nas áreas de mais difícil acesso, já que há tempo suficiente para a difusão do eletrólito por essas áreas. É importante entender que a região de baixa velocidade de varredura utilizada, consiste na região em que se encontra a maior capacitância específica experimental como sugere as curvas de retenção da capacitância, Figura 22. Avaliando a Equação 37 em baixas velocidades de varredura, temos que $B\sqrt{v}$ torna-se muito próximo da nulidade e então o inverso da carga específica avaliada é $\frac{1}{q_{\text{esp}}^t}$. As Figuras 23, 24 e 25 consistem no tratamento gráfico realizado para os eletrodos estudados.

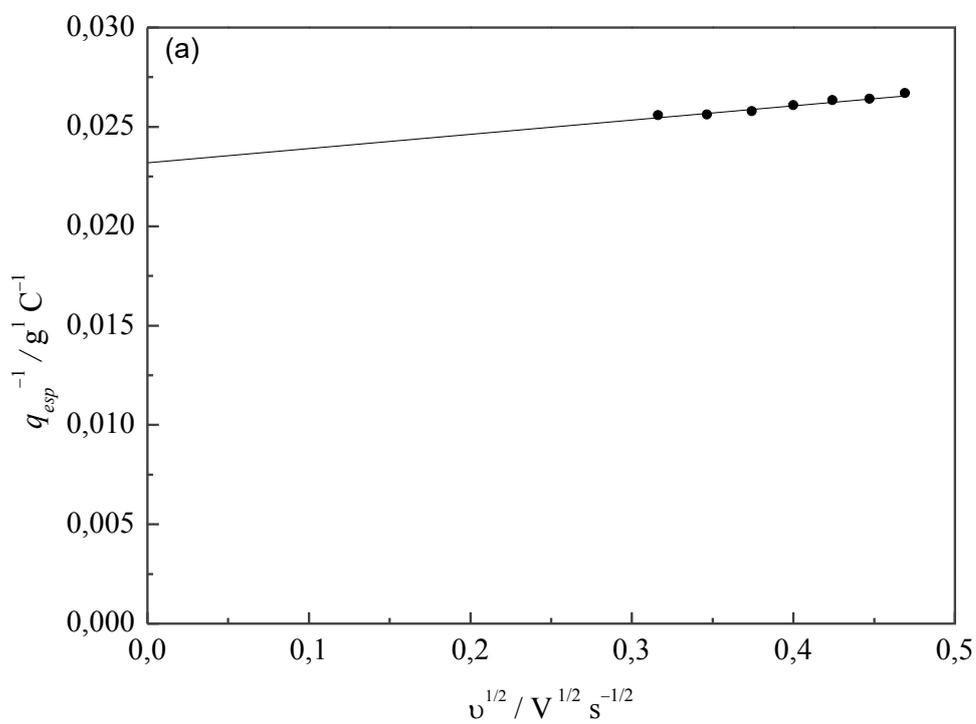
Figura 23 – Eletrodo 1 – Metodologia de Ardizzone, Fregonara e Trasatti. (1990) (a) em baixas velocidades de varredura e (b) em altas velocidades de varredura.

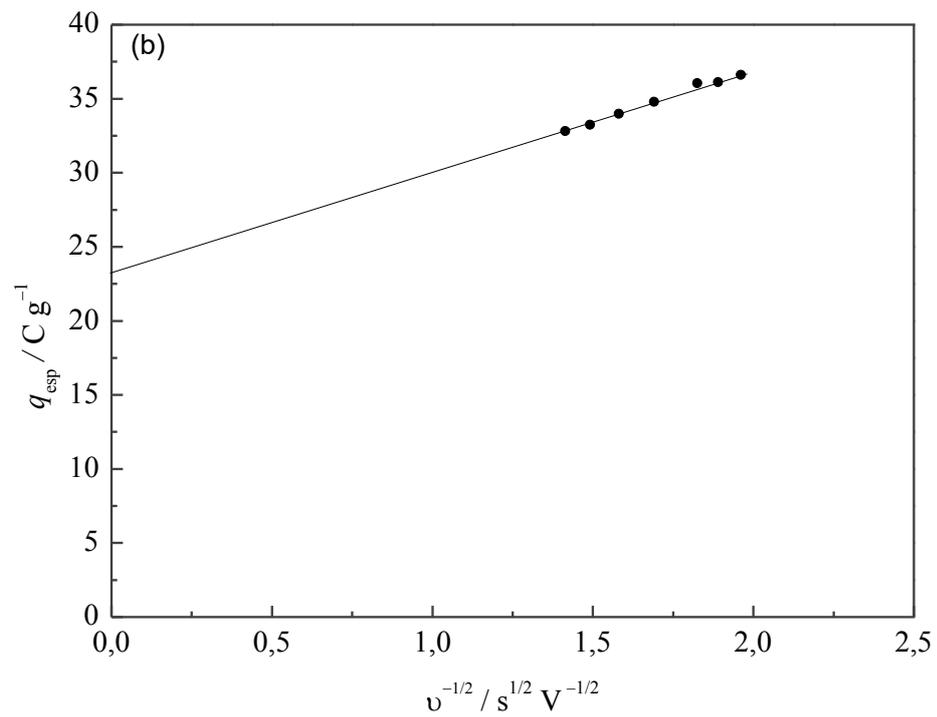




Fonte: autoria própria.

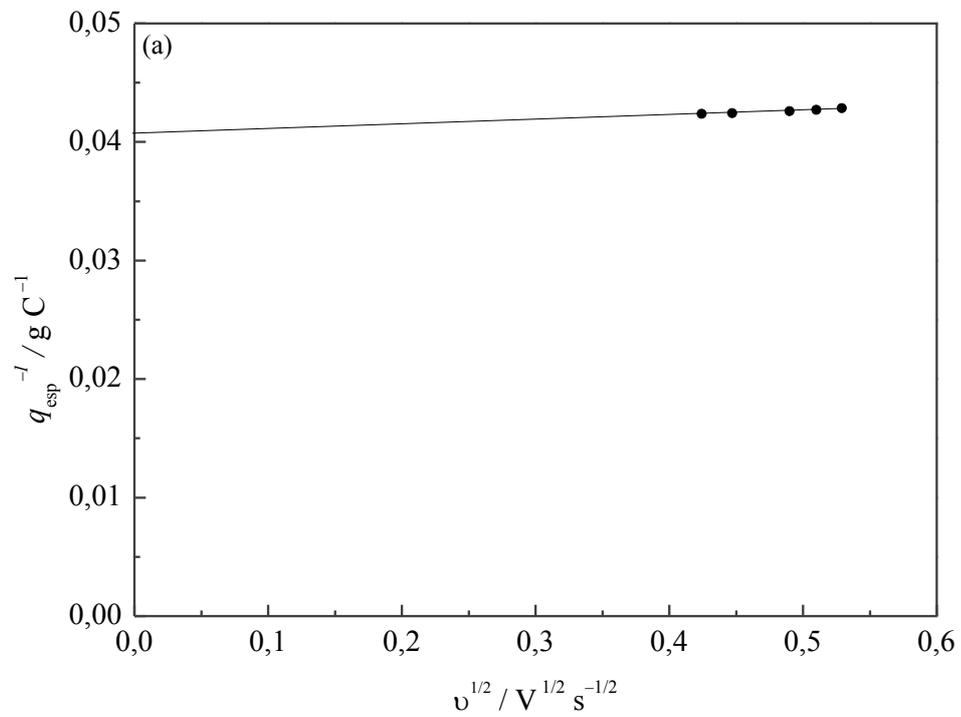
Figura 24 – Eletrodo 2 – Metodologia de Ardizzone, Fregonara e Trasatti. (1990) (a) em baixas velocidades de varredura e (b) em altas velocidades de varredura.

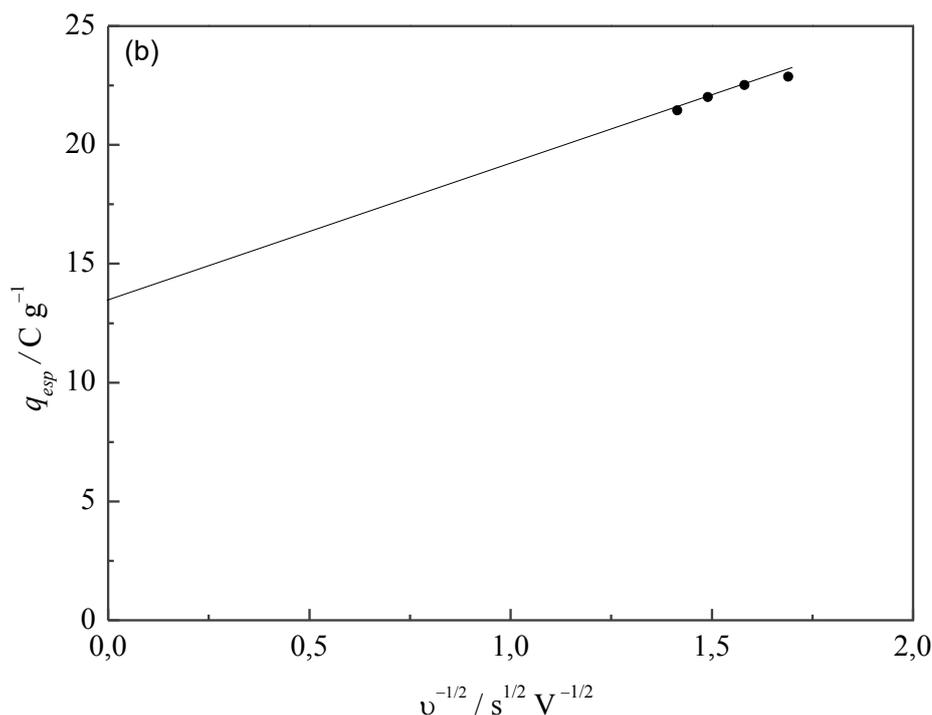




Fonte: autoria própria.

Figura 25 – Eletrodo 3 – Metodologia Ardizzone, Fregonara e Trasatti. (1990) (a) em baixas velocidades de varredura e (b) em altas velocidades de varredura.





Fonte: autoria própria.

A Tabela 6 dispõe dos parâmetros necessários para o cálculo da porosidade eletroquímica (ϕ), Equação 39, obtidos via tratamento gráfico. Ainda se calculou as capacitâncias para regiões internas, externas e total, C_{esp}^i , C_{esp}^e , C_{esp}^t respectivamente.

Tabela 6 – Parâmetros obtidos via metodologia Trasatti.

Eletrodo	q_{esp}^e [F g ⁻¹]	$1/q_{\text{esp}}^t$ [g F ⁻¹]	q_{esp}^t [F g ⁻¹]	q_{esp}^i [C g ⁻¹]	ϕ	C_{esp}^t [F g ⁻¹]	C_{esp}^i [F g ⁻¹]	C_{esp}^e [F g ⁻¹]
1 (250 °C)	3,20	0,01	109,89	106,69	0,97	157	152	5
2 (300 °C)	22,54	0,02	43,48	20,94	0,48	62	30	32
3 (350 °C)	14,35	0,04	24,69	10,34	0,42	35	15	21

Fonte: autoria própria.

A princípio nota-se um valor muito alto de ϕ para o eletrodo 1. Este alto valor não é uma implicação de fatores morfológicos do filme, como alta microporosidade, rachaduras e demais locais de difícil acesso. Este valor consiste na tradução da perda da capacidade de desprender gases em altas velocidades de varredura. Em processos que se desenvolvem em altas velocidades, como cargas e descargas muito rápidas, toda pseudocapacitância que o eletrodo 1 apresenta devido à contribuição faradaica da RDO é perdida, sobrando-lhe pouquíssima contribuição de uma capacitância externa, explicitado pelo valor de C_{esp}^e de

5 F g^{-1} . Novamente, a alta capacitância deste eletrodo deve-se unicamente à pseudocapacitância obtida vida RDO.

Pelos valores de ϕ obtidos pelos eletrodos 2 e 3, observa-se que a carga externa, é significativa frente à carga interna, o que contribui para a redução do valor de ϕ . Para estes eletrodos é plausível supor que o aumento de temperatura diminuiu a rugosidade e porosidade do material, diminuindo o número de sítios eletroquimicamente ativos de difícil acesso, como poros e trincas. Este fenômeno é revelado pela diminuição de ϕ e estendido à redução pela metade da C_{esp}^i , que deixa um valor de 30 para 15 F g^{-1} .

Enfim, através da metodologia de Ardizzone, Fregonara e Trasatti. (1990) também foi possível mensurar a capacitância específica dos eletrodos e em todos os casos obteve-se C_{esp}^t de mesma ordem de magnitude que as mensuradas na Figura 22. O eletrodo 3, que já foi caracterizado como melhor eletrodo no item 5.4.1, possui sua C_{esp}^t dividida praticamente de forma equivalente entre C_{esp}^i e C_{esp}^e , significando que através da temperatura de $300 \text{ }^\circ\text{C}$ foi possível formar um filme de óxido com quantidades apreciáveis de rachaduras, microfissuras e poros. Este resultado corrobora com as imagens de MEV, que indicam um filme com várias rachaduras, crateras e microfissuras aleatoriamente dispersas na região do filme analisada.

Similarmente a este trabalho, Ham *et al.* (2008) analisou a morfologia de um espinélio de ferro e cobre, CuFe_2O_4 , suportado em vidro de óxido de índio dopado com estanho (ITO - *Tin-doped indium oxide*), preparado também em $300 \text{ }^\circ\text{C}$ pela pirólise da solução precursora com nitratos de ferro e cobre. Os resultados de Ham e seus colaboradores apontam que a carga externa deste filme contribui com 83% para a C_{esp}^t enquanto a carga interna com 17%. Neste caso, o filme é caracterizado pelos autores como compacto e com matriz de CuFe_2O_4 com poucas regiões de difusão limitada de cátions e ânions. Esta diferença de resultado pode ser ocasionada por natureza diferentes dos materiais, cobre cobalto e níquel, ou por métodos diferentes de resfriamento do filme pós-calcinado. Em seu trabalho, Rufino, Faria e Silva (2011) mostraram a incidência de regiões de difusão limitada como rachaduras, microfissuras e poros diminui com taxas de resfriamento lentas.

Esta metodologia, apesar de contribuir para o entendimento da morfologia do filme de óxido, pode fornecer valores ilusórios, uma vez que trabalha utilizando a extrapolação da reta obtida por regressão linear dos dados. Uma mínima variação de coeficiente angular pode acarretar em uma grande alteração do coeficiente linear, que por sua vez pode fornecer valores bem distantes da realidade, ou sem significado físico (valores

negativos). Uma metodologia que minimiza estes possíveis erros é proposta por Silva, Faria e Boodts (2001), utilizando coeficiente angular de retas obtidas por regressão linear dos dados experimentais.

5.4.2.6 Fator de morfologia

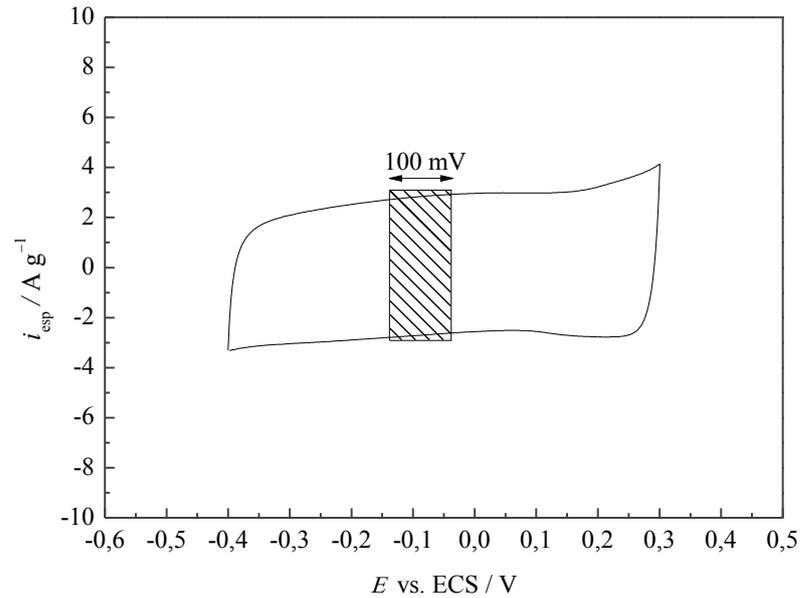
Silva, Faria e Boodts (2001) propõem uma metodologia alternativa para caracterizar morfologicamente os eletrodos. O método consiste em avaliar o eletrodo em diferentes velocidades de varredura, cobrindo-se um intervalo potencial pseudocapacitivo de 100 mV. Deve-se escolher um intervalo onde garanta-se um pleno perfil voltamétrico de sistema RC de baixa resistência ôhmica, isto é, corrente quase-estacionária com perfil retangular dos voltamogramas. Desta forma temos que a corrente avaliada neste sistema RC é dada pela Equação 14 descrita no item 3.2.4.1. Neste caso, a resistência associada é descrita por uma resistência de solução R_s e o tempo pode ser descrito como $t = (\Delta V)/v$, convertendo a Equação 14 na Equação 40. Para valores de R_s suficientemente pequenos para garantir a maximização do argumento da função exponencial e consequentemente a nulidade do termo segundo o decaimento exponencial, a corrente passa ser expressa pela Equação 41. A capacitância neste caso, pose definida como capacitância específica verdadeira, pois a corrente lida é livre de interferentes resistivos. A região da janela de trabalho escolhida para aplicar a metodologia de Silva é no intervalo de $-0,015$ a $-0,05$ e é ilustrada pela Figura 26 (SILVA; FARIA; BOODTS, 2001).

$$i = C_{dce}v \left[1 - e^{\frac{-t}{R_s C_{dce}}} \right] \quad (14)$$

$$i_{esp} = C_{esp}v + \left[1 - e^{\frac{-\Delta V}{v R_s C_{dce}}} \right] \quad (40)$$

$$i_{esp} = C_{esp}v \quad (41)$$

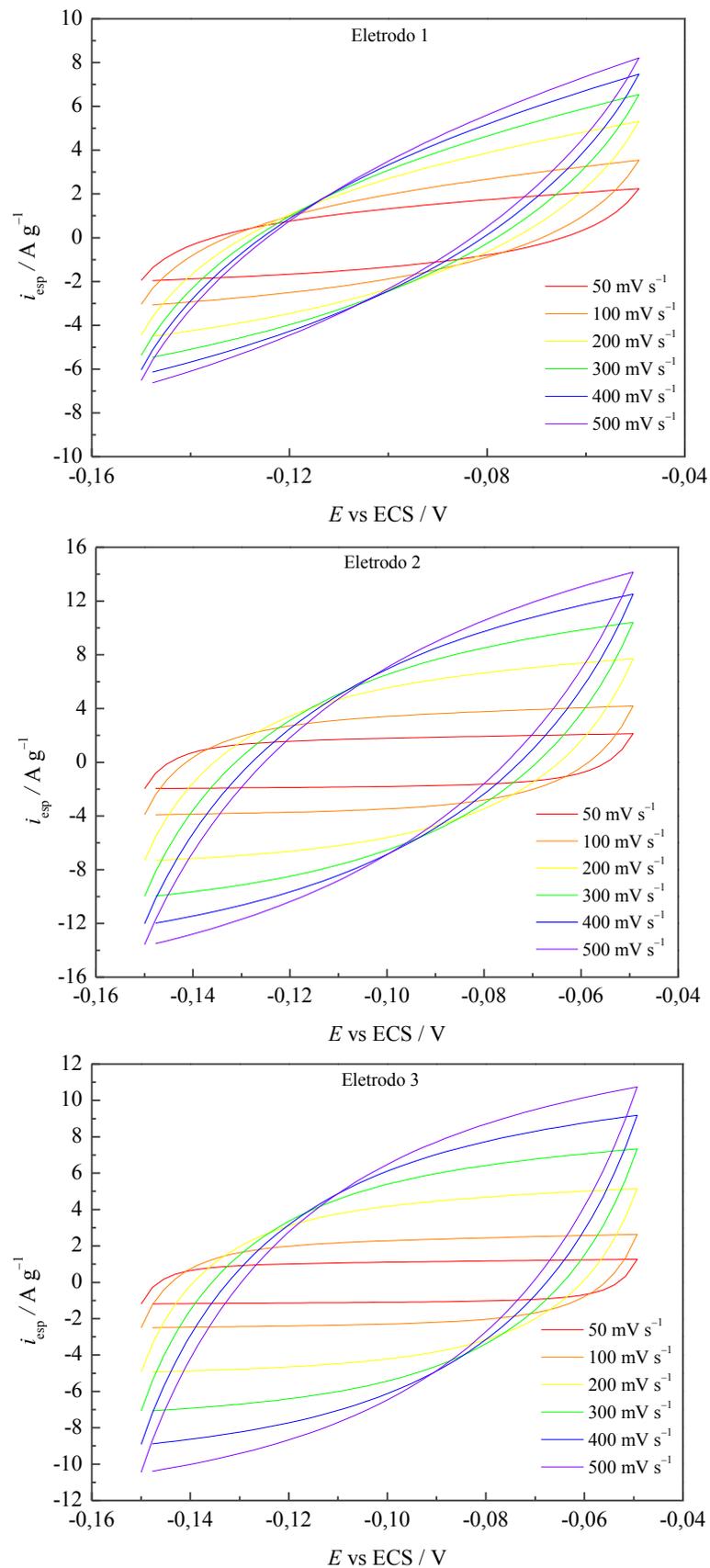
Figura 26 – Região escolhida para aplicar a metodologia de Silva, Faria e Boodts (2001).



Fonte: autoria própria.

Utilizando os 30 novos estudos de voltametria cíclica, com velocidades de varredura variando de 1 a 500 mV s^{-1} , mensura-se os valores de corrente anódica no potencial de $-0,07 \text{ V}$ para cada voltametria. As novas voltametrias para cada eletrodo são ilustradas pela Figura 27.

Figura 27 – Metodologia Silva, Faria e Boodts (2001). Voltametrias para os diversos eletrodos. Condições: NiCoFe₂O₄; NaOH 1 M; T = 24 °C.



Fonte: autoria própria.

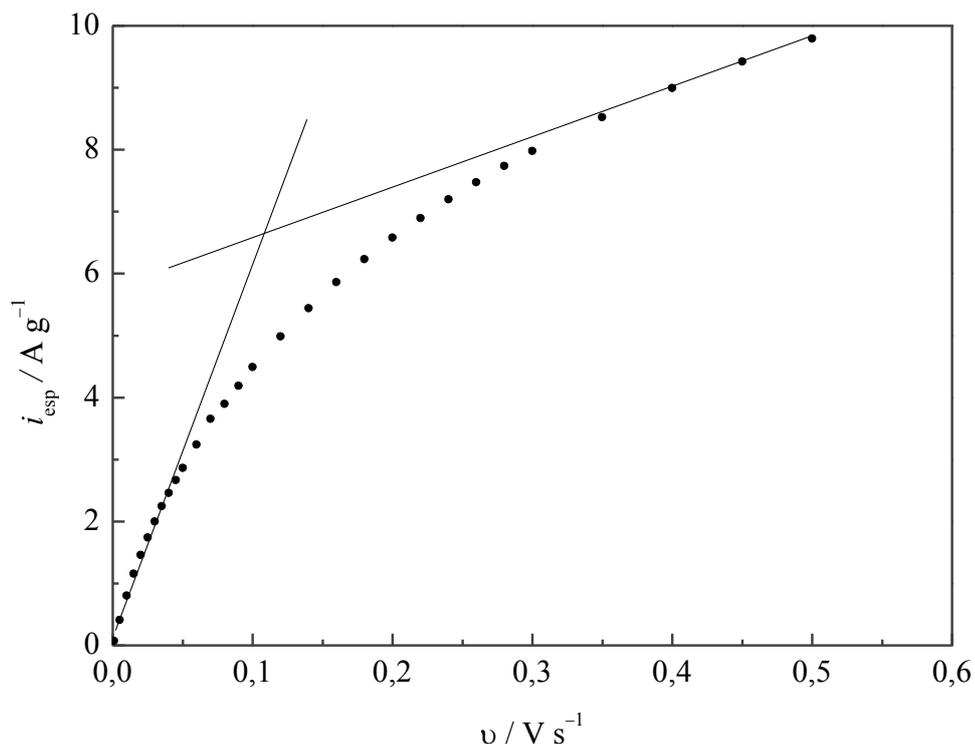
Assim, como Trasatti associa a perda de carga com o aumento de velocidade de varredura devido regiões internas de difícil acesso, Silva, Faria e Boodts (2001) associam a perda de capacitância específica com a mesma justificativa. A C_{esp} é determinada pela Equação 42 e suas consequências podem ser visualizadas no gráfico das Figuras 28, 29, 30 que consistem nas relações de corrente medida no potencial de $-0,07$ V e velocidade de varredura realizada. O coeficiente angular da tangente da curva em baixas velocidades de varredura consiste na capacitância específica total, C_{esp}^t , que recebe contribuição de regiões internas e externas do eletrodo. A tangente da curva em altas velocidades corresponde à capacitância específica externa do eletrodo, C_{esp}^e , que recebe contribuições apenas de regiões de fácil acesso do eletrólito. A capacitância específica interna, C_{esp}^i , pode ser calculada pela Equação 43 e por fim o fator de morfologia, φ , pode ser calculada pela Equação 44. Os parâmetros obtidos pela Metodologia de Silva estão dispostos na Tabela 7 (SILVA; FARIA; BOODTS, 2001).

$$C_{esp} = \left(\frac{\partial i_{esp}}{\partial v} \right)_V \quad (42)$$

$$C_i = C_T - C_e \quad (43)$$

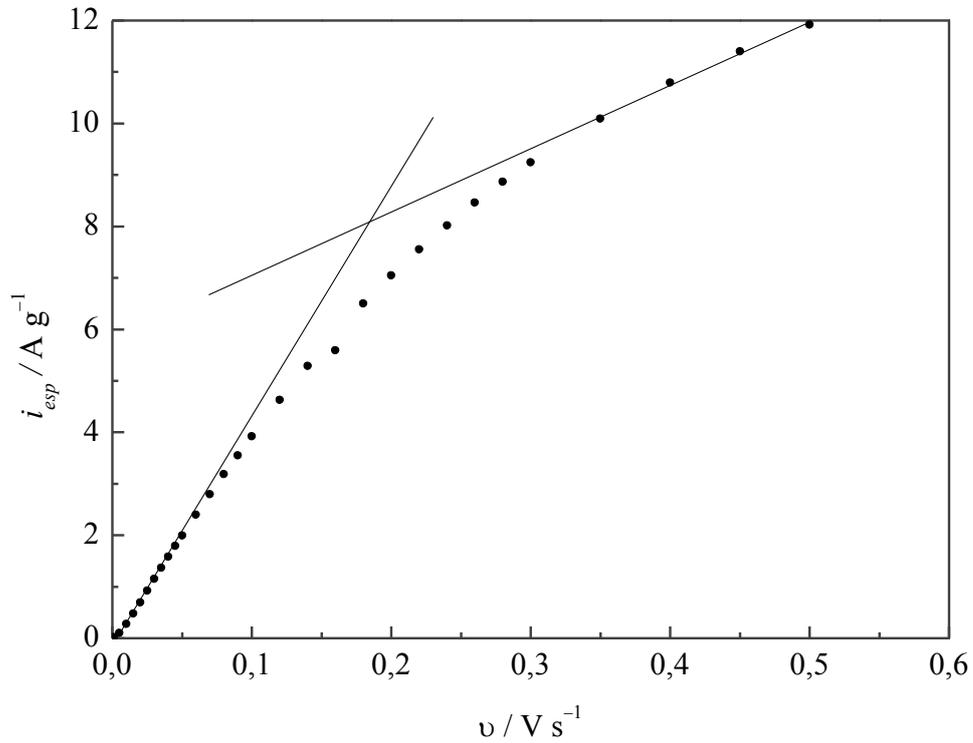
$$\varphi = \frac{C_i}{C_T} \quad (44)$$

Figura 28 – Eletrodo 1 – Metodologia Silva, Faria e Boodts (2001).



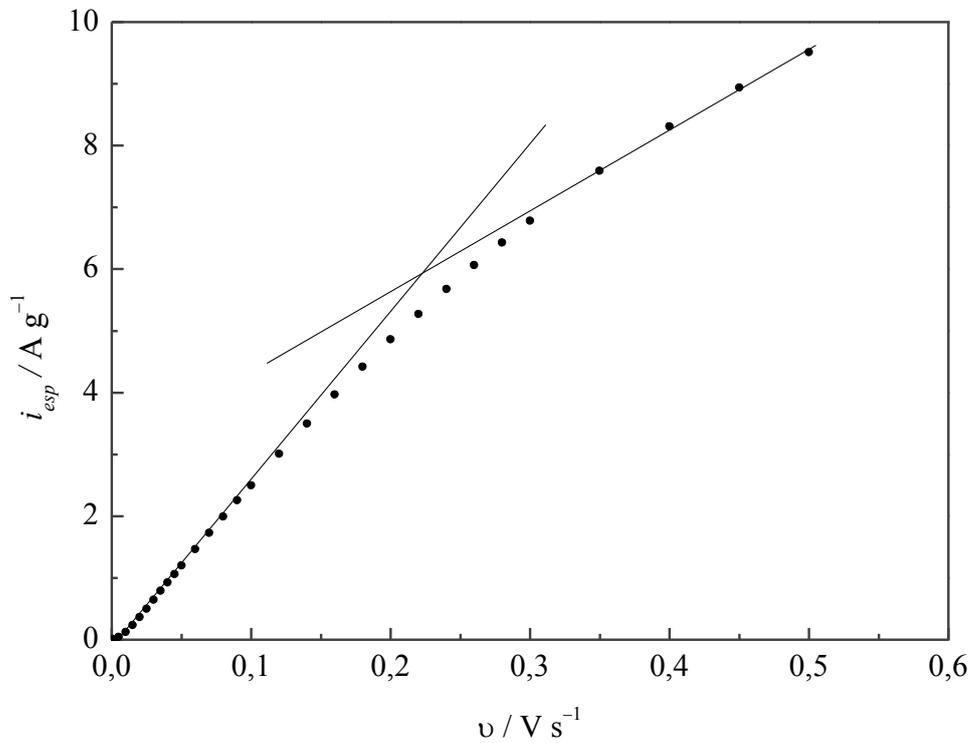
Fonte: autoria própria.

Figura 29 – Eletrodo 2 – Metodologia Silva, Faria e Boodts (2001).



Fonte: autoria própria.

Figura 30 – Eletrodo 3 – Metodologia Silva, Faria e Boodts (2001).



Fonte: autoria própria.

Tabela 7 – Parâmetros obtidos pela metodologia de Silva, Faria e Boodts (2001).

Eletrodo	C_{esp}^t (F g⁻¹)	C_{esp}^e (F g⁻¹)	C_{esp}^i (F g⁻¹)	ϕ
1 (250°C)	70	9	60	0,85
2 (300°C)	43	12	31	0,72
3 (350°C)	26	14	13	0,50

Fonte: autoria própria.

Como na metodologia de Trasatti, nos resultados obtidos pelo método de Silva, Faria e Boodts (2001), observou-se que o aumento da temperatura de calcinação provocou uma redução da rugosidade e da porosidade, como pode ser comprovado pela diminuição do fator de morfologia ϕ . A menor quantidade de sítios eletroquimicamente ativos na região interna diminui a capacitância. Novamente, o eletrodo 1 perde a maior parte da sua capacitância em altas velocidades. Tanto na metodologia de Ardizzone, Fregonara e Trasatti. (1990) quanto na de Silva, Faria e Boodts (2001) observou-se uma redução da capacitância interna do eletrodo 3 em relação ao eletrodo 2 em torno de 50%. Enquanto para o eletrodo 2 a capacitância específica interna proporciona maior contribuição para capacitância específica total, no eletrodo 3 as contribuições da região interna e externa são equivalentes.

Segundo a metodologia de Silva, pode-se entender que o filme obtido a 300 °C possui mais regiões de difícil acesso que no filme produzido a 350 °C. A imagem de MEV ilustrada pela Figura 16-b explicita bem um exemplo de região de difusão limitada, com a existência de micro fissuras, onde o eletrólito acessa com dificuldade. Estas regiões conferem uma maior C_{esp}^t para o eletrodo, mas necessita de mais tempo para corresponder a um sinal eletroquímico. Este fenômeno fica evidente quando se nota na Figura 22, que o eletrodo 3 só começa a perder capacitância, de forma bem suave, a partir de velocidades superiores a 140 mV s⁻¹ enquanto o eletrodo 2 perde, de forma um pouco mais acentuada, a partir de 100 mV s⁻¹.

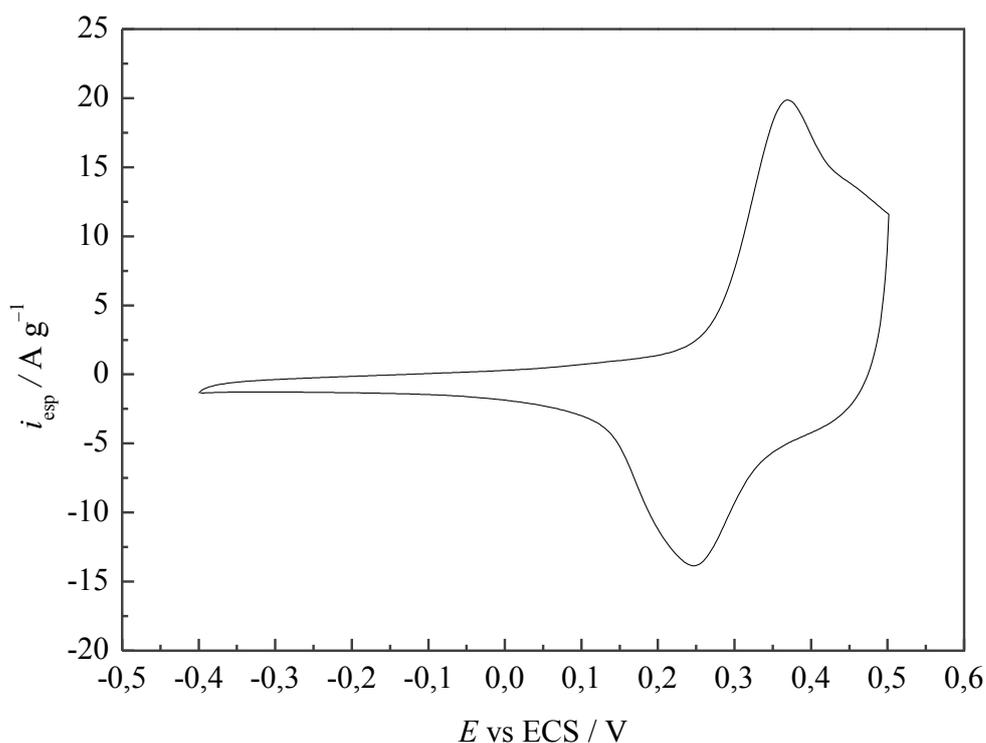
Em todos os casos avaliados o eletrodo 2, preparado a 300 °C, revelou um comportamento capacitivo superior aos demais segundo os estudos de voltametria cíclica. Por isso, será comparado o perfil deste eletrodo com um eletrodo à base de NiCo₂O₄, caracterizado na seção 5,1, 5,2 e 5,3.

5.4.3 Capacitor vs. bateria

Uma comparação do eletrodo 2 com o eletrodo 4 é proposto nesta seção, a fim de comparar as características eletroquímicas segundo a voltametria cíclica. Enquanto que para o eletrodo 2 obtém-se um voltamograma típico de sistemas de RC de baixa resistência entre os potenciais de $-0,4$ a $0,3$ V, o eletrodo 4 apresenta um intenso processo de oxidação iniciando em $0,25$ V atingindo um máximo de corrente no potencial de $0,34$ V. Ainda, o eletrodo 4 apresenta um intenso processo de redução no potencial de $0,26$ V. A região de RDO do eletrodo 4 ocorre após o potencial de $0,5$ V, ao contrário do eletrodo 2 que se inicia a partir de $0,3$ V, deixando explícito a importância dos íons de ferro para a eletrocatalise da reação de desprendimento de gases. O voltamograma para o eletrodo 4 é ilustrado pela Figura 31.

Este tipo de voltamograma obtido para o eletrodo 4 é característico de baterias, onde os processos faradaicos ditam a energia do dispositivo. Neste caso o processo faradaico acontece limitado por difusão semi-infinita, desencadeando uma intensa corrente em determinados potenciais, diferente dos processos redox de sub-superfície desejados em pseudocapacitores. Desta forma é inviável tentar aplicar qualquer teoria de capacitor, como cálculo de capacitância, por exemplo, a esse eletrodo.

Figura 31 – Voltametria cíclica para o eletrodo 4. Condições: NiCo_2O_4 ; NaOH 1 M; $T = 24$ °C e $v = 20$ mV s^{-1}



Fonte: autoria própria.

5.5 Cronoamperometria

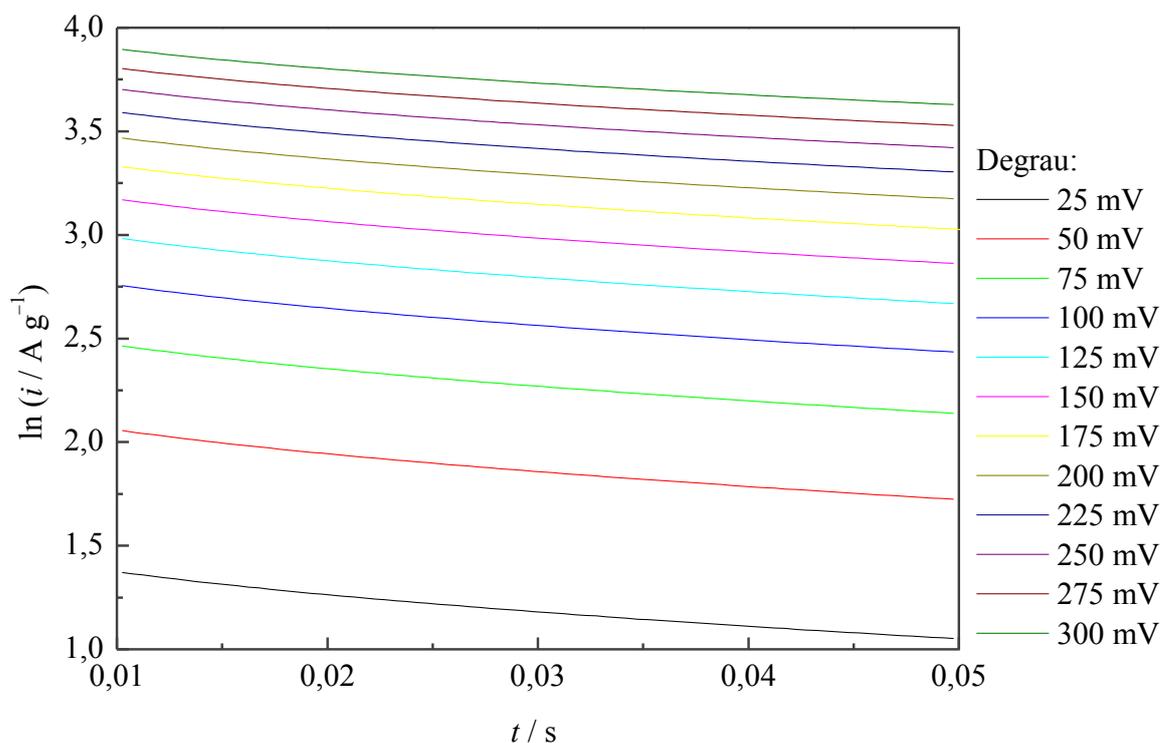
5.5.1 Tempos Curtos

Através da cronoamperometria em tempos curtos é possível mensurar a capacitância da dupla camada elétrica (DCE) dos eletrodos. O modelo teórico simplificado para este estudo considera a descarga de um capacitor em um sistema RC, como descrito na seção 3.2.4.2, Equação 26. Considerando a resistência de solução (R_{Ω}) associada ao sistema em série com a capacitância da DCE, C_{esp}^{dce} , temos a equação linearizada para a corrente durante a descarga de dupla camada elétrica de capacitância específica C_{esp}^{dce} , dada pela Equação 45, onde a força eletromotriz é um degrau de potencial de magnitude ΔV .

$$\ln(i_{esp}) = \ln\left(\frac{\Delta V}{R_{\Omega}}\right) - \frac{t}{R_{\Omega}C_{esp}^{dce}} \quad (45)$$

Os dados experimentais obtidos por esta técnica estão dispostos nas Figuras 32, 33 e 34. Utilizando diferentes magnitudes de $\Delta V = \partial E$, obteve-se diferentes valores de C_{esp}^{dce} por meio da regressão dos dados experimentais, como mostram as Figuras 35.

Figura 32 – Eletrodo 1 – Resultados de cronoamperometria em tempos curtos.



Fonte: autoria própria.

Figura 33 – Eletrodo 2 – Resultados de cronoamperometria em tempos curtos.

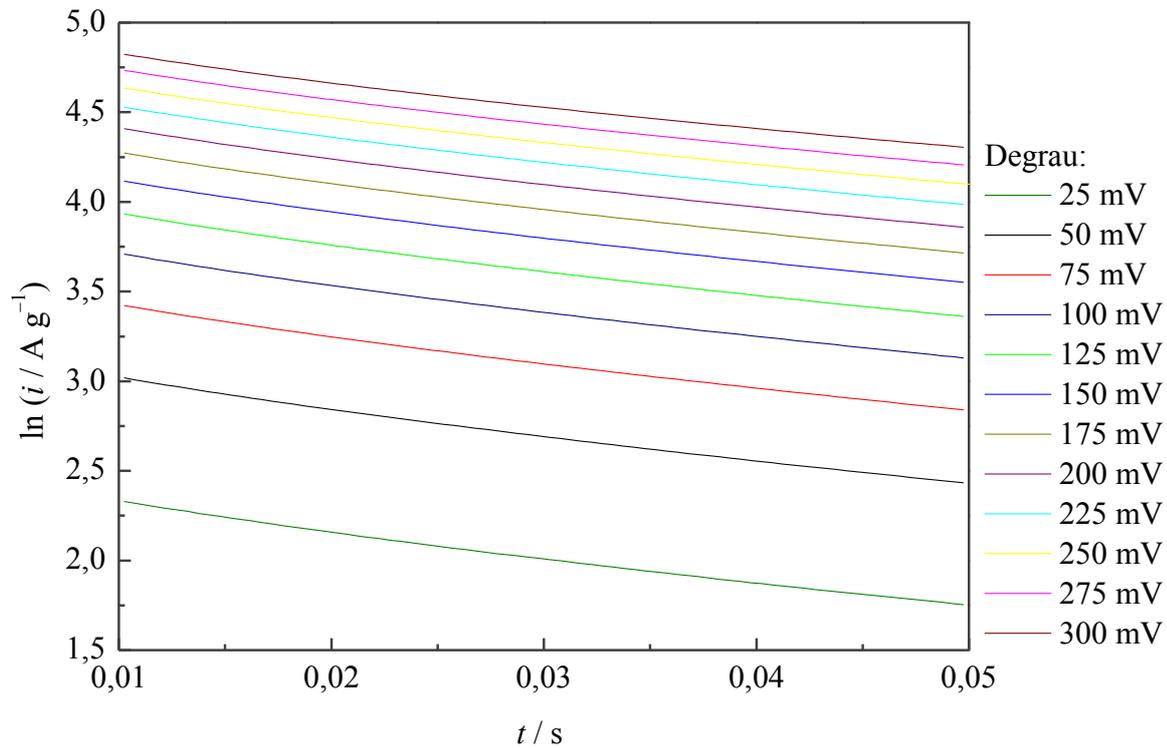


Figura 34 – Eletrodo 3 – Resultados de cronoamperometria em tempos curtos.

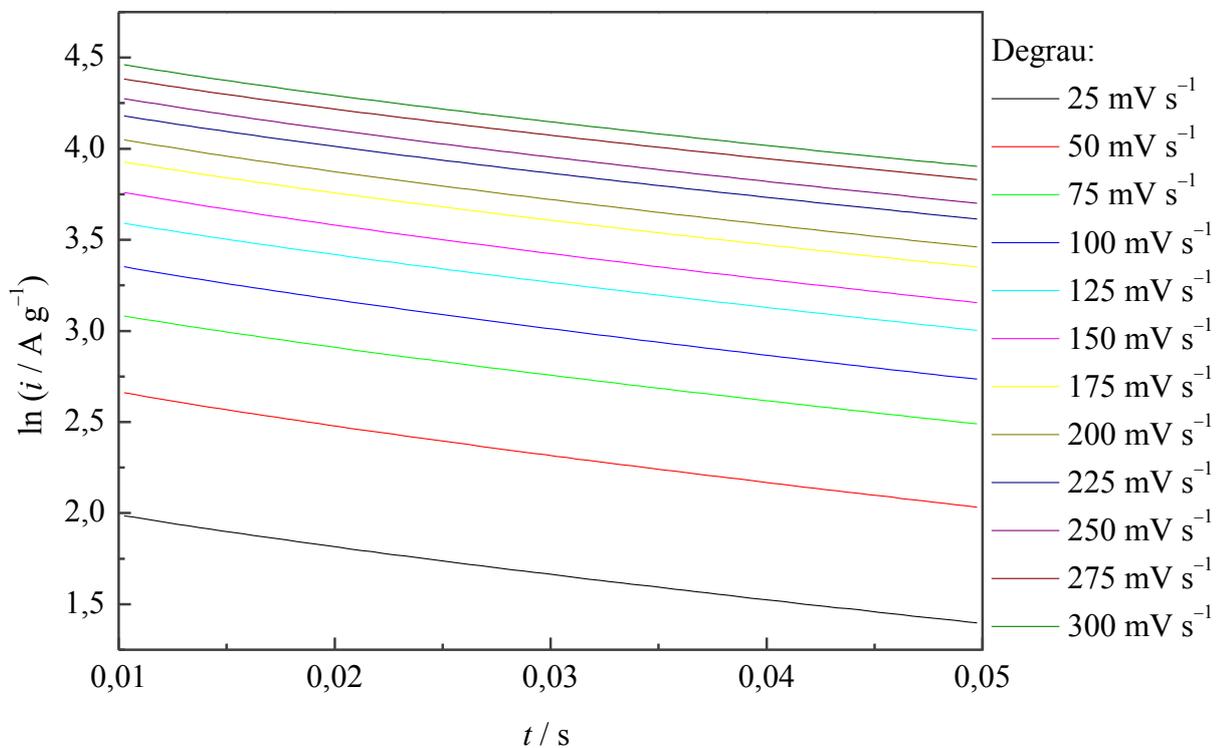
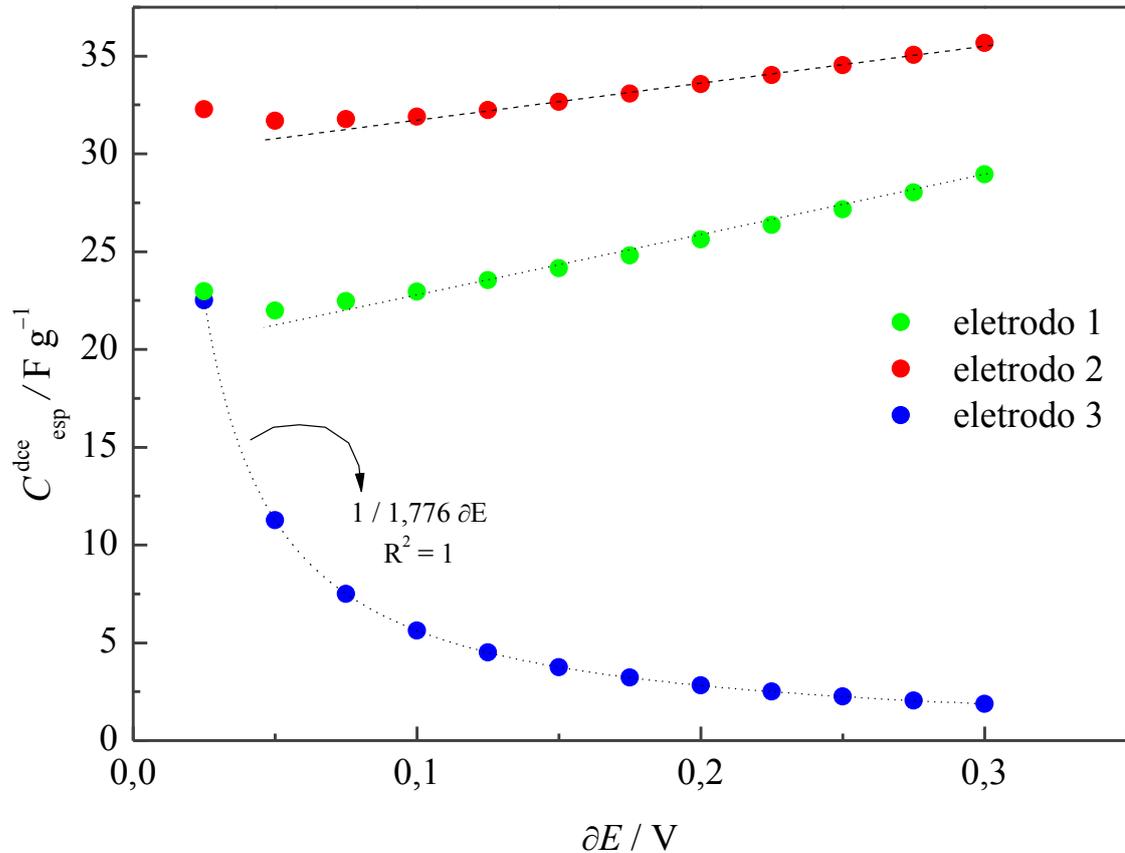


Figura 35 – Relação da capacitância da DCE com o degrau de potencial.



Fonte: autoria própria.

A C_{esp}^{dce} para o eletrodo 1 se relaciona linearmente com a magnitude do degrau de potencial, atingindo um valor de $29 F g^{-1}$ em um degrau de $300 mV$. O mesmo comportamento foi observado para o eletrodo 2, que atingiu um valor de $36 F g^{-1}$ para o degrau de $300 mV$. Já o eletrodo 3, exibiu a perda de capacitância específica com o aumento do degrau de potencial. Para o eletrodo 3 a DCE se relaciona perfeitamente ($R^2=1$) com o degrau de potencial através de uma função racional do tipo $y = 1/x$. Todos estes três resultados levam à conclusão de que utilizar o modelo simples da DCE de Helmholtz-Perrin envolve um erro associado, já que observa-se uma dependência de duas naturezas entre capacitância e potencial, o que entra em desacordo com a condição de que a C_{esp}^{dce} é uma constante que depende apenas das áreas das camadas, da permissividade do material e da distância entre as placas.

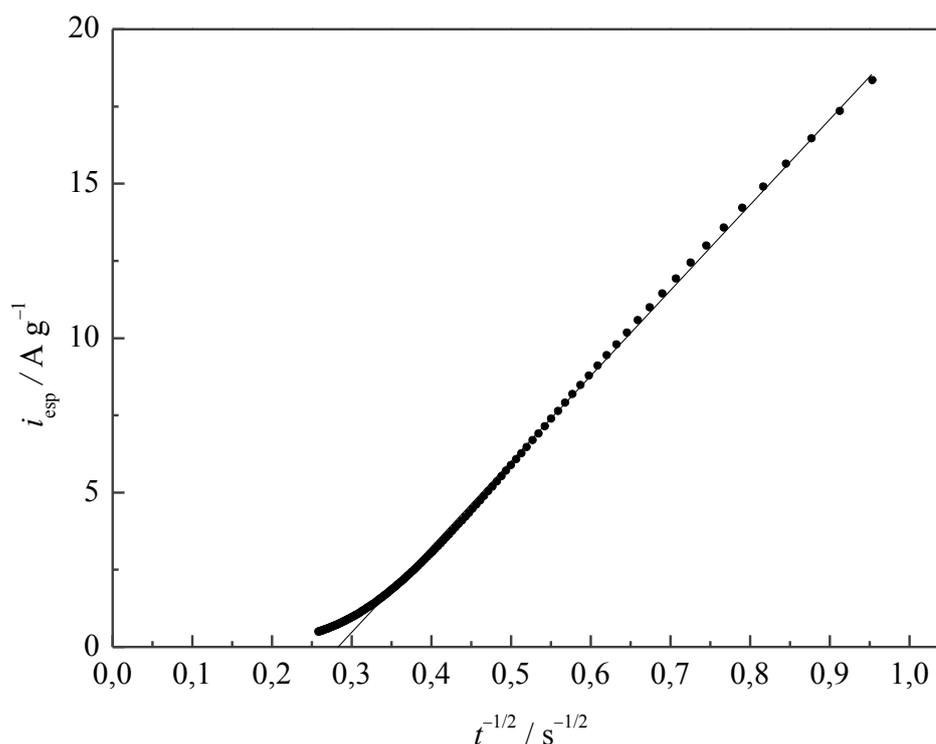
5.5.2 Tempos Longos

Para reações redox reversíveis, é possível avaliar os efeitos difusionais na interface eletródica utilizando a cronoamperometria para tempos longos. Neste caso, o fenômeno é bem representado pela equação de Cottrell, Equação 25, apresentada na seção 3.2.4.2.

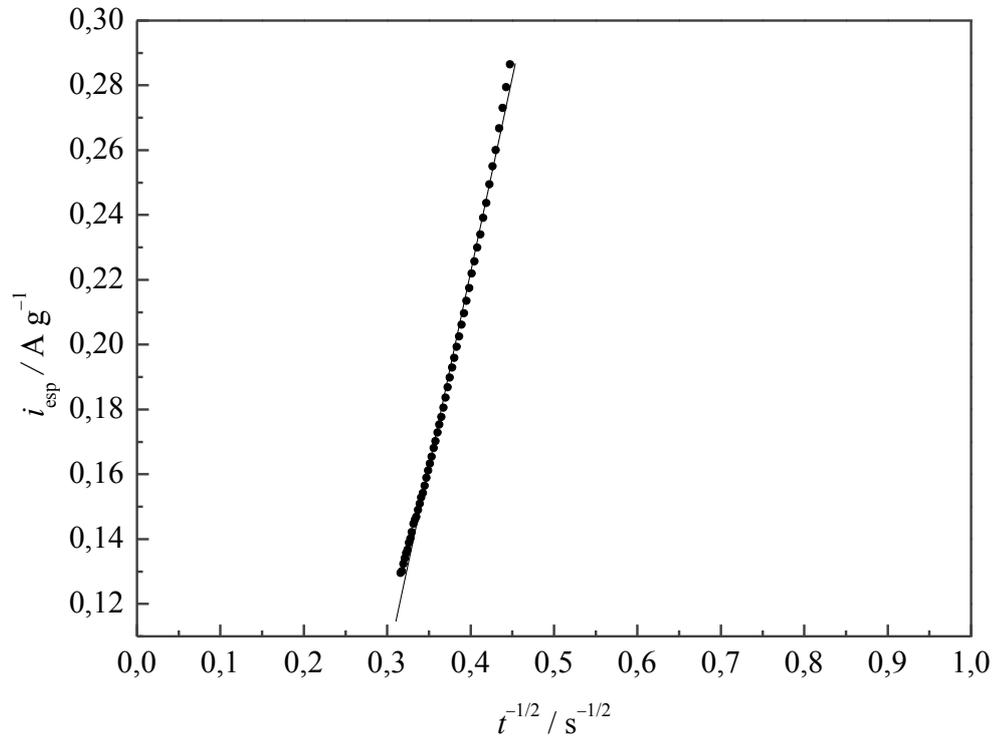
$$i = \frac{nFAD\sqrt{D} c_{\infty}}{\sqrt{\pi t}} \quad (25)$$

A relação linear entre corrente e $t^{-1/2}$ permite verificar a validade da Equação 25 pra os 3 sistemas de interesse deste trabalho. O resultado gráfico deste tratamento é ilustrado pelas Figuras 36, 37 e 38.

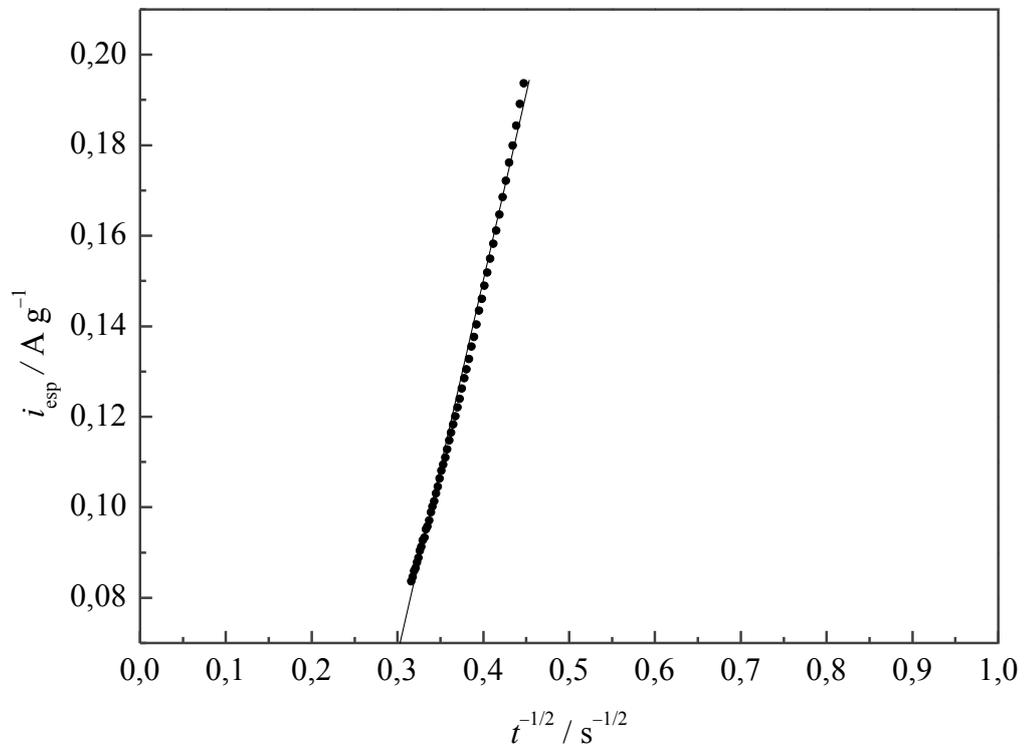
Figura 36 – Eletrodo 1 – Validação da Equação de Cottrell.



Fonte: autoria própria.

Figura 37 – Eletrodo 2 – Validação da Equação de Cottrell.

Fonte: autoria própria.

Figura 38 – Eletrodo 3 – Validação da Equação de Cottrell.

Fonte: autoria própria.

Os resultados apontam que os todos os 3 eletrodos se adequam bem ao modelo de Cottrell. Como descrito na seção 3.2.4.2 a Equação de Cottrell origina-se da primeira e segunda lei de Fick para difusão. Desta forma pode-se entender que a difusão do eletrólito nas áreas internas do eletrodo acontece de forma fickiana, com o deslocamento quadrado médio das partículas sendo diretamente proporcional ao tempo e que a condição de eletrodo planar é bem aceita neste caso.

Diferente dos resultados obtidos neste trabalho, Teles *et al.* (2019) avaliou filmes de óxidos metálicos contendo estanho, rutênio e irídio. Nenhum dos seus filmes avaliados apresentou concordância com a lei de Cottrell, ou seja, não existia relação linear entre a corrente e o inverso da raiz do tempo. Teles e seus colaboradores realizaram um tratamento matemático utilizando uma equação de Cottrell generalizada, para caracterizar a difusão anômala do material.

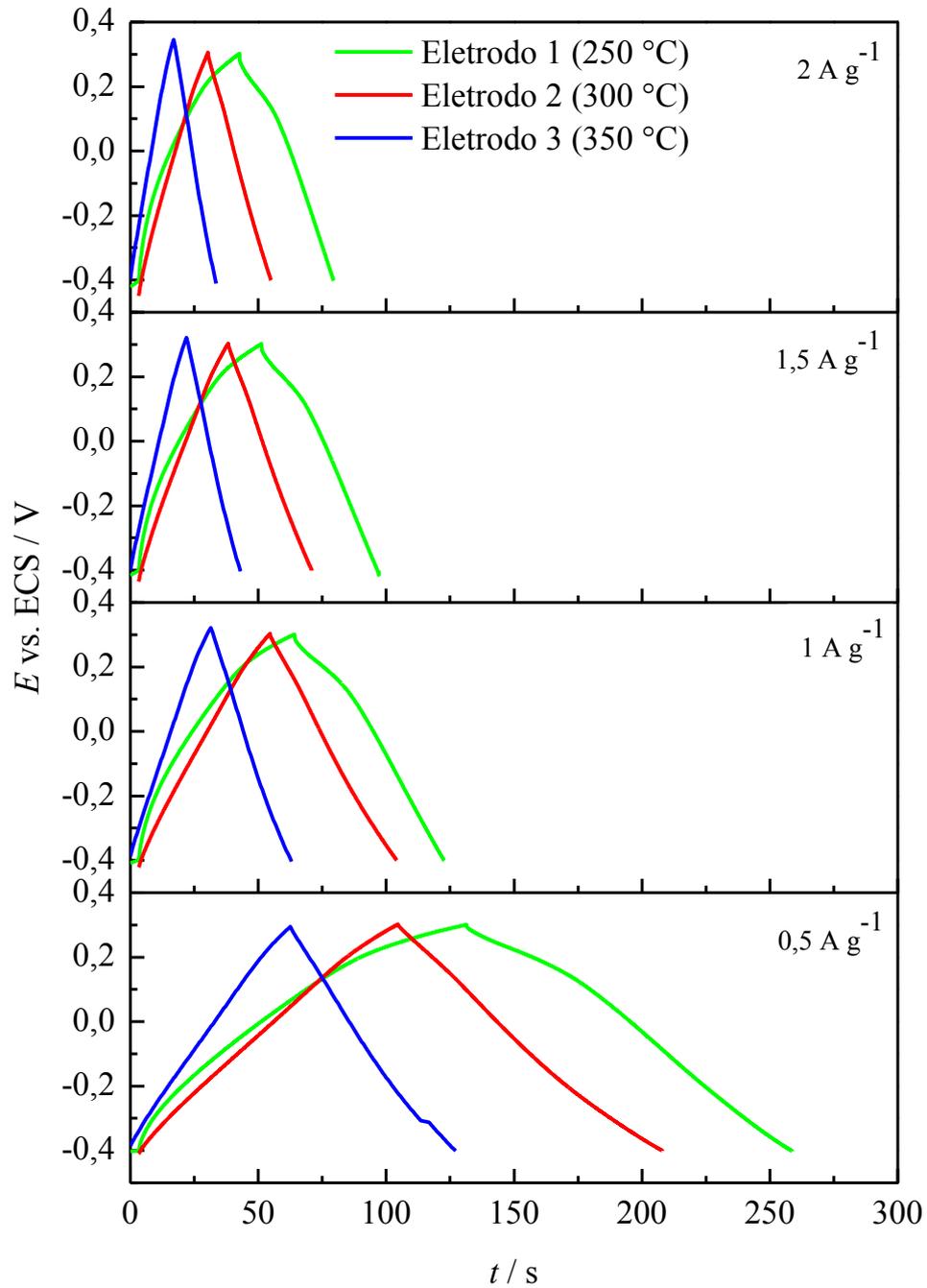
5.6 Carga e descarga galvanostática

A técnica da carga e descarga galvanostática (CDG) consiste em controlar a corrente no eletrodo de trabalho e avaliar o comportamento do potencial ao longo do tempo, diferente das técnicas de voltametria cíclica e cronoamperometria, que controlam o potencial e verificam a resposta da corrente. Através da CDG, também é possível avaliar distintas características entre dispositivos do tipo bateria e do tipo capacitor, como realizado com a técnica de Voltametria Cíclica. Através desta técnica pretende-se mensurar os efeitos de aumento de corrente para a capacitância específica de cada eletrodo, bem como a retenção de capacitância, estabilidade, segundo o número de ciclos.

A Figura 39 consiste nos estudos de carga e descarga galvanostática para os eletrodos 1, 2 e 3, respectivamente, para diferentes correntes gravimétricas. Pode-se observar o comportamento capacitivo destes sistemas através das curvas triangulares de CDG obtidas. Ainda observa-se ligeira queda de tensão no momento de descarga devido à resistência de solução. Sendo a corrente constante, temos que o potencial em um capacitor é dada pela Equação 29 apresentada na seção 3.2.4.3.

$$\Delta V = \frac{i_{esp} \Delta t}{C_{esp}} \quad (29)$$

Figura 39 – Ensaio de carga e descarga galvanostática.



Fonte: autoria própria.

Os resultados obtidos estão de acordo com a Equação 29, uma vez que aumentando a corrente gravimétrica diminuiu-se o tempo de descarga. Ainda observa-se que alguns eletrodos demoram mais a carregar e descarregar. Este fato deve-se à magnitude da capacitância, pois quanto maior esta propriedade é, maior é o tempo de carga e descarga do dispositivo capacitor.

Através da Figura 39 fica evidente o comportamento linear do potencial com o tempo, para os eletrodos 2 e 3, além de curvas de carga e descarga simétricas, típicas de sistemas capacitivos bem comportados. Já para o eletrodo 1, como é ilustrado pela Figura 39, há alterações não-lineares de potencial devido a RDO, já discutida nas outras seções.

5.6.3 Retenção de capacitância – estabilidade cíclica

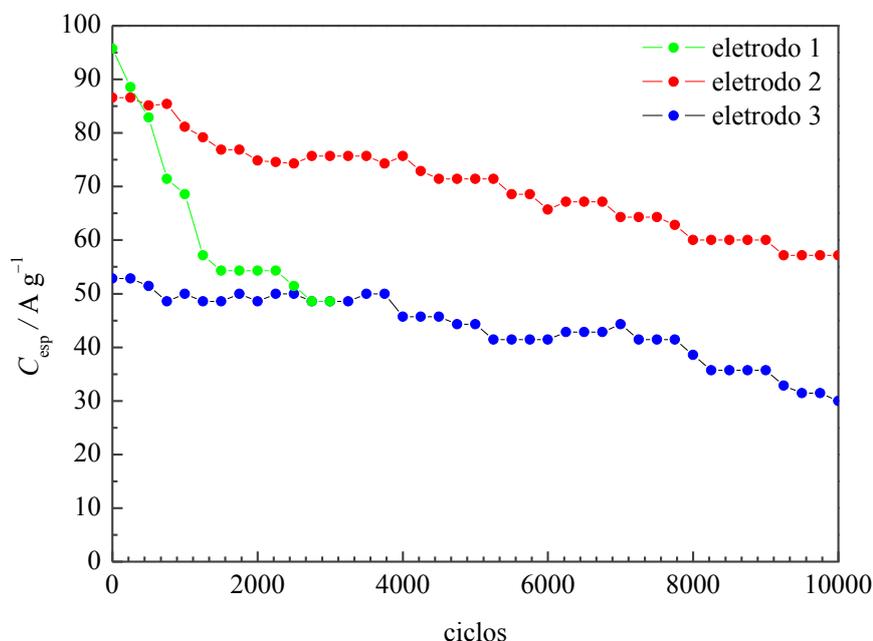
Sabendo que a corrente fornecida ao sistema é constante e a capacitância sendo uma propriedade constante, logo as tangentes da curva de CDG para um capacitor deve também ser constante, segundo a Equação 29. Resolvendo a Equação 29 para a capacitância específica temos a Equação 46.

$$C_{esp} = \frac{i_{esp} \Delta t}{\Delta E} \quad (46)$$

Então a partir da Equação 46 pôde-se calcular a capacitância específica em cada ciclo de carga e descarga. A Figura 40 consiste nos resultados de capacitância específica para cada eletrodo de acordo com o número de ciclos avaliados utilizando uma corrente gravimétrica de 2 A g^{-1} .

Figura 40 – Estabilidade cíclica segunda carga e descarga galvanostática. Condições:

NiCoFe₂O₄; NaOH 1 M; T = 24 °C, i = 2 A g⁻¹.



Fonte: autoria própria.

Por CDG o eletrodo 1 exibiu capacitância de 96 F g^{-1} , e após 3000 ciclos perdeu quase metade da sua capacitância, operando com 49 F g^{-1} . O ensaio de CDG para este

eletrodo está em andamento e um resultado de estabilidade cíclica para 10.000 ciclos será apresentado em trabalhos futuros. Este ensaio mostra o quão nocivo é a RDO para o filme de óxido termodepositado, uma vez que com pouco mais de 1.000 já houve uma perda considerável de capacitância.

Já o eletrodo 2, exibiu, segundo CDG, uma capacitância de 87 F g^{-1} , e após 10.000 ciclos uma capacitância de 57 F g^{-1} , revelando uma retenção de capacitância de 66%. O eletrodo 3 apresentou uma capacitância de 53 F g^{-1} e ao fim do teste de estabilidade apresentou uma retenção de capacitância de 52% com uma capacitância de 30 F g^{-1} .

A longevidade cíclica é fator característico de materiais supercapacitivos, por ser muito elevada, diferente das baterias, que possuem uma vida útil bem curta. Mais uma vez o eletrodo 2 se apresentou superior aos demais eletrodos avaliados, apresentando uma capacitância superior mesmo depois de tantas ciclagens.

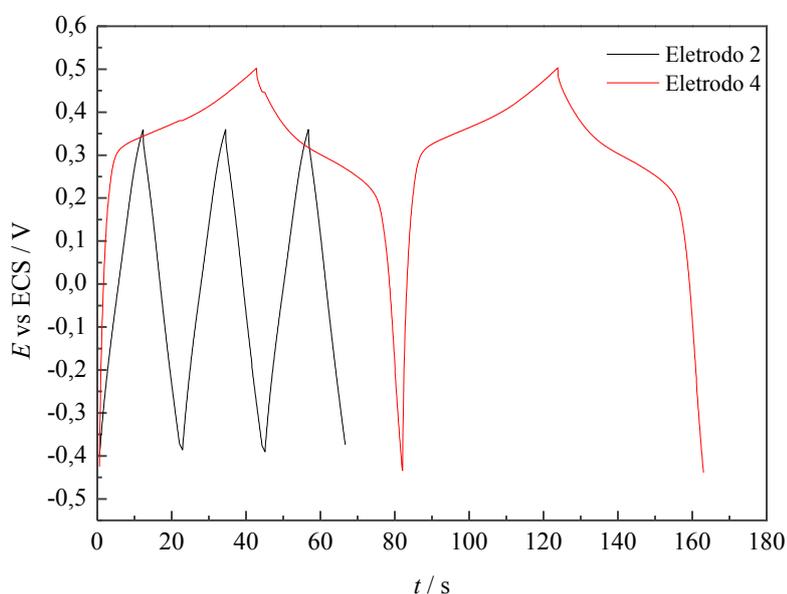
Em seus estudos Aparna *et al.* (2018) verificaram o comportamento de carga e descarga das ferritas do tipo espinélio e espinélio inverso de fórmula MFe_2O_4 , com $\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}, \text{Cu}, \text{Zn}$ suportadas em papel carbono, obtendo curva típicas de sistemas capacitivos com linearidade apreciável, principalmente na descarga. Aparna *et al.* (2018) mensuraram valores de capacitância em uma corrente gravimétrica baixa de $0,2 \text{ A g}^{-1}$. Seu melhor resultado consiste em um tempo de 160 s para a descarga do eletrodo à base de CoFe_2O_4 . Sendo a janela para a ferrita de cobalto e ferro de 0,65 V avaliada pelos autores, temos que a capacitância específica para este eletrodo é de 49 F g^{-1} . Este valor está em desacordo com os valores de capacitância mensurados pelos autores segundo seus ensaios de VC, como mostrado na seção 5.4. Tanto o eletrodo 2 quanto o eletrodo 3 apresentaram valores de capacitância superiores aos de Aparna e seus colaboradores, sendo que o eletrodo 2, mesmo sendo submetido a um ensaio de estabilidade de 10.000 ciclos em uma corrente elevada de 2 A g^{-1} , ainda se manteve superior.

Bhujun *et al.* (2017) realizaram ensaios de estabilidade cíclica para suas ferritas ternárias $\text{CuCoFe}_2\text{O}_4$, $\text{NiCoFe}_2\text{O}_4$ e $\text{NiCuFe}_2\text{O}_4$ suportadas em negro de fumo (*carbon black*) em célula eletroquímica de dois eletrodos simétrica em 1 A g^{-1} . O melhor resultado obtido foi de retenção de 90% para o material com $\text{CuCoFe}_2\text{O}_4$ após apenas 100 ciclos. Os autores observaram uma grande perda de capacitância para o $\text{NiCoFe}_2\text{O}_4$ que apresentou uma retenção próxima a 20% e para o $\text{NiCuFe}_2\text{O}_4$ manteve a retenção próximo de 5% ainda em 100 ciclos. Fica evidente a superioridade do eletrodo 2 frente a estes resultados, uma vez que nos primeiros 250 ciclos não perdeu capacitância, como mostrado na Figura 40.

5.6.4 Capacitor vs. bateria

Para baterias ideais, a diferença de potencial, durante uma carga ou uma descarga, permanece constante, enquanto que para um capacitor ideal a diferença de potencial cresce ou decresce linearmente (CONWAY, 1999). Nesta seção, pretende-se comparar as características do eletrodo 2 com o eletrodo 4, que já foi caracterizado como do tipo bateria na seção de voltametria cíclica. A Figura 41 consiste no resultado de CDG para o eletrodo 4 em uma corrente de 5 A g^{-1} .

Figura 41 – Resultados de CDG para o eletrodo 2 e 4. Condições: NaOH 1 M, T = 24 °C, $i = 5 \text{ A g}^{-1}$



Fonte: autoria própria.

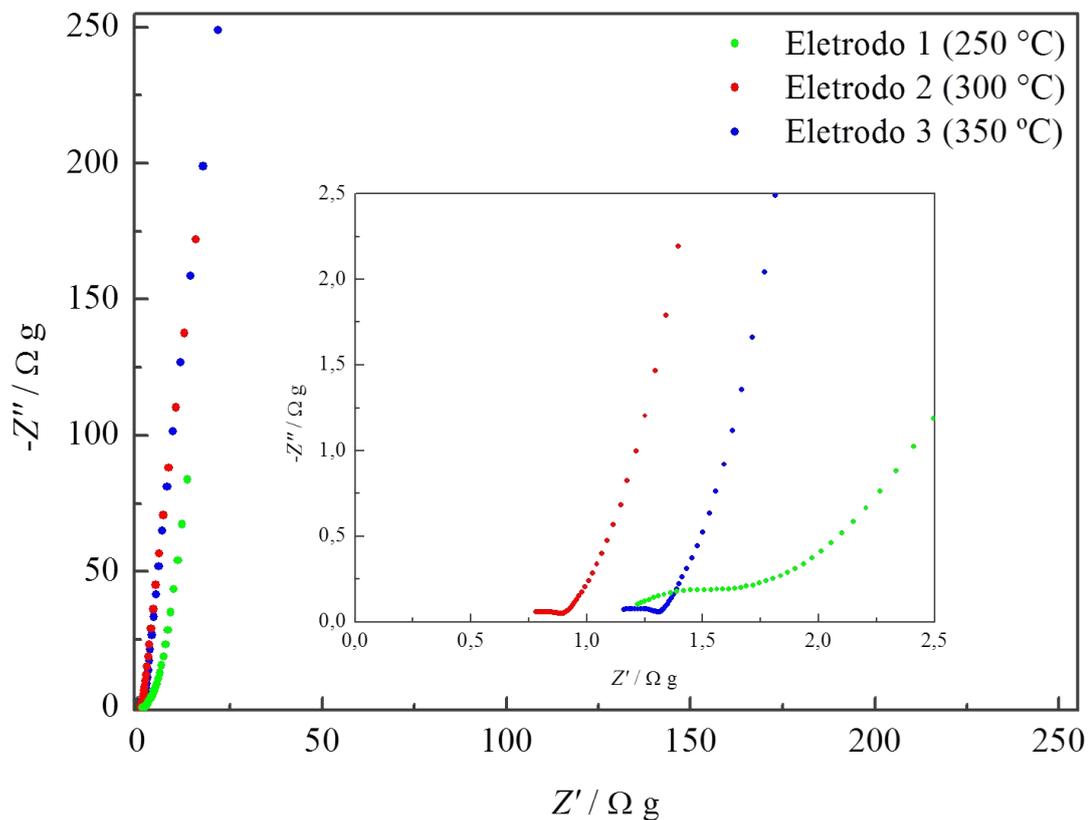
Avaliando os resultados de CDG para o eletrodo 4, observa-se um aumento linear do potencial até atingir aproximadamente 0,3V, quando passa a aumentar de forma não linear até atingir o potencial limite. Após atingir o potencial limite, inicia-se a descarga do eletrodo, que ocorre de forma mais brusca e em menos tempo que a carga. Este fato ocorre devido à presença de reações redox do estado sólido com certo grau de irreversibilidade que alteram a diferença de potencial na célula, formando os platôs observados, característica de dispositivos do tipo bateria, como já havia sido constatado via voltametria cíclica (XIE *et al.*, 2018).

5.7 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

A técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) permite caracterizar um sistema eletroquímico, como a capacitância e resistência associada a ele, que não se alteram com o tempo, sistemas estacionários.

Os resultados de impedância eletroquímica são comumente separados em componentes reais e imaginários, Z' e $-Z''$ respectivamente, e são apresentados na forma gráfica denominada de Gráfico de Nyquist. Os resultados de impedância eletroquímica no potencial de 0 V para os eletrodos 1, 2 e 3 estão dispostos no gráfico de Nyquist ilustrado na Figura 42.

Figura 42 – Gráficos de Nyquist para os eletrodos no potencial de 0 V.



Fonte: autoria própria.

Pode-se observar que em altas frequências as componentes de impedâncias estão relacionadas formando um semicírculo, característica intimamente relacionada à eletrodos porosos. Através da extremidade à direita do semicírculo é possível mensurar a resistência ôhmica, R_{Ω} , associadas à célula eletroquímica, que no caso desta célula eletroquímica é a resistência de solução.

Em baixas frequências os eletrodos apresentaram perfil linear com inclinação próxima à -90° , digno de dispositivos com forte caráter capacitivo. É possível calcular a capacitância deste sistema eletroquímico de forma simples, considerando a impedância de um capacitor em baixas frequências. Devido o fenômeno de dispersão de frequência, inerente a eletrodos no estado sólido, o capacitor deve ser tratado como um elemento de fase constante, CPE, de impedância dada pela Equação 33 apresentada na seção 3.2.4.4 (SILVA *et al.*, 2020; YU; CHABOT; ZHANG, 2017).

$$Z_{cpe}(\omega) = -\frac{1}{Y_0(j\omega)^n} \quad (33)$$

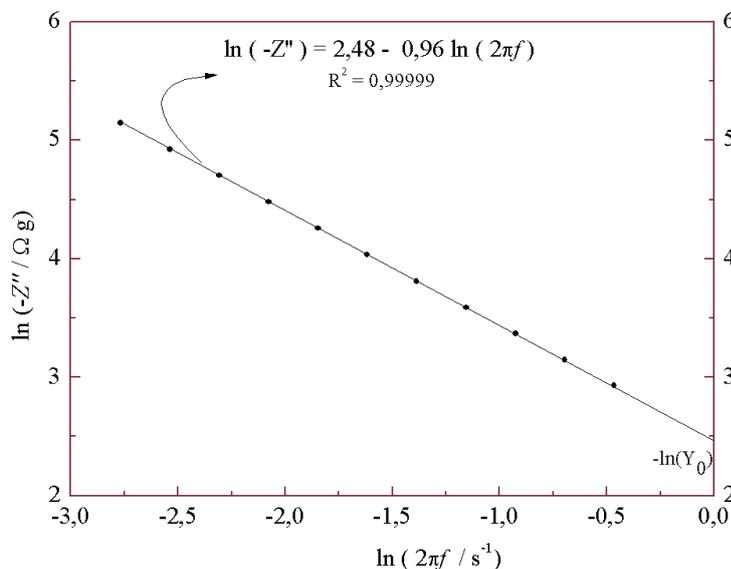
Logo percebe-se que a impedância do CPE contribui unicamente de maneira imaginária para a impedância total do sistema, Z'' , então considerando que a impedância em baixas frequências é proveniente da impedância deste elemento, temos que a Equação 47, que pode ser linearizada como sugere a Equação 48.

$$Z''_{cpe} = \frac{1}{Y_0(\omega)^n} \quad (47)$$

$$\ln(Z''_{cpe}) = -\ln(Y_0) - n\ln(2\pi f) \quad (48)$$

Logo a capacitância do sistema pode ser mensurada através da admitância Y_0 , obtida de um gráfico $\ln(Z''_{cpe})$ por $\ln(2\pi f)$, com o mostra a Figura 43.

Figura 43 – Exemplo de cálculo da capacitância do sistema eletroquímico. Eletrodo 2, aplicando um potencial de 0 V.



Fonte: autoria própria.

A Tabela 30 consiste nos resultados de resistência de solução mensurados através dos semicírculos formados em baixas frequências para diversos valores de potencial aplicado, V . Também constam todos os parâmetros obtidos por regressão linear dos dados, como sugere a Equação 48.

Tabela 8 – Parâmetros eletroquímicos obtidos por EIE.

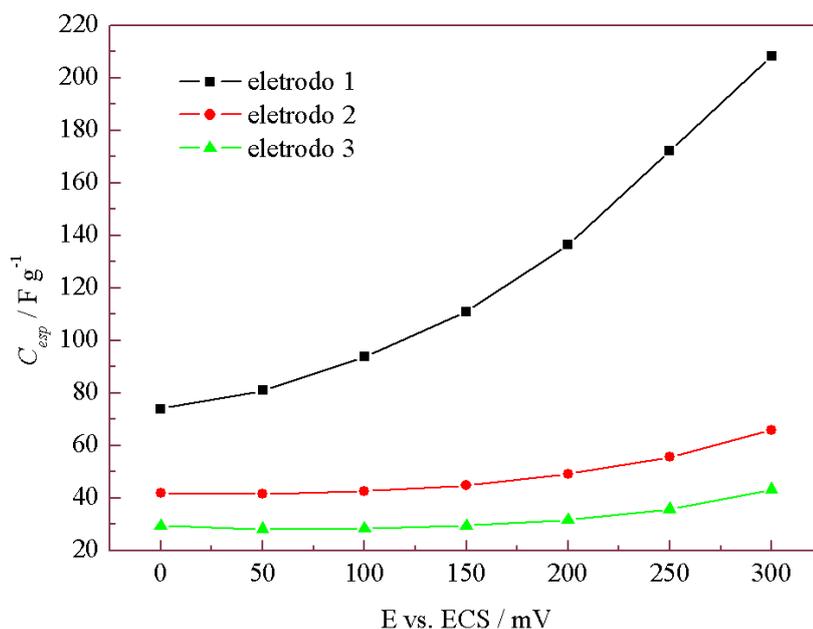
eletrodo	V (mV)	R_{Ω} (Ω)	Y_0 ($F s^{n-1}$)	C_{esp} ($F g^{-1}$)	n
1	0	1,11	0,15	74	0,90
	50	1,09	0,16	81	0,91
	100	1,10	0,19	94	0,92
	150	1,11	0,22	111	0,93
	200	1,11	0,27	136	0,93
	250	1,11	0,34	172	0,93
	300	1,12	0,42	208	0,92
2	0	0,58	0,08	42	0,96
	50	0,66	0,08	42	0,96
	100	0,67	0,09	43	0,97
	150	0,66	0,09	45	0,97
	200	0,67	0,10	49	0,97
	250	0,68	0,11	56	0,96
	300	0,68	0,13	66	0,95
3	0	1,01	0,06	29	0,97
	50	1,05	0,06	28	0,97
	100	1,01	0,06	28	0,97
	150	1,02	0,06	29	0,97
	200	1,04	0,06	32	0,96
	250	1,04	0,07	36	0,96
	300	1,05	0,09	43	0,95

Fonte: autoria própria.

O coeficiente angular da Equação 17, n , é um importante parâmetro para caracterização do comportamento capacitivo do eletrodo. Idealmente este valor é equivalente a 1 para sistemas capacitivos, mas reconhece-se que valores de n entre 0,9 e 1 caracterizam sistemas capacitivos bem comportados, enquanto valores entre 0,8 e 0,9 indicam um sistema que sofre de dispersão de frequência devido a inhomogeneidades em sua superfície a nível atômico (SILVA *et al.*, 2020).

Como nota-se através da Tabela 8, todos os 3 eletrodos apresentaram ótimo comportamento capacitivo segundo os valores de n . Destaca-se os valores de n para os eletrodos 2 e 3, que variam entre 0,95 e 0,97. Ainda para os eletrodos 2 e 3, não observa-se um aumento brusco de capacitância específica, permitindo a compreensão de que as contribuições pseudocapacitivas ocorrem homogeneamente na janela de trabalho avaliada. Já para o eletrodo 1, observa-se que além dos valores de n abaixarem, variando de 0,92 a 0,93, a capacitância específica triplica de valor ao atingir o limite superior da janela de trabalho, 300 mV. Evidentemente, no eletrodo 1, os processos de transferência eletrônica na interface do eletrodo, como a pseudocapacitância obtida pelas reações de desprendimento de oxigênio, interferem nos valores verdadeiros de capacitância deste eletrodo, indicando valores de capacitância ilusórios, que se agravam à medida que se aumenta o potencial aplicado. A Figura 44 ilustra este aumento de capacitância com o aumento do potencial aplicado. No potencial de 0 V, observa-se a congruência dos valores de capacitância segundo EIE e capacitâncias verdadeiras segundo a metodologia de Silva.

Figura 44 – Capacitância específica vs. potencial aplicado.

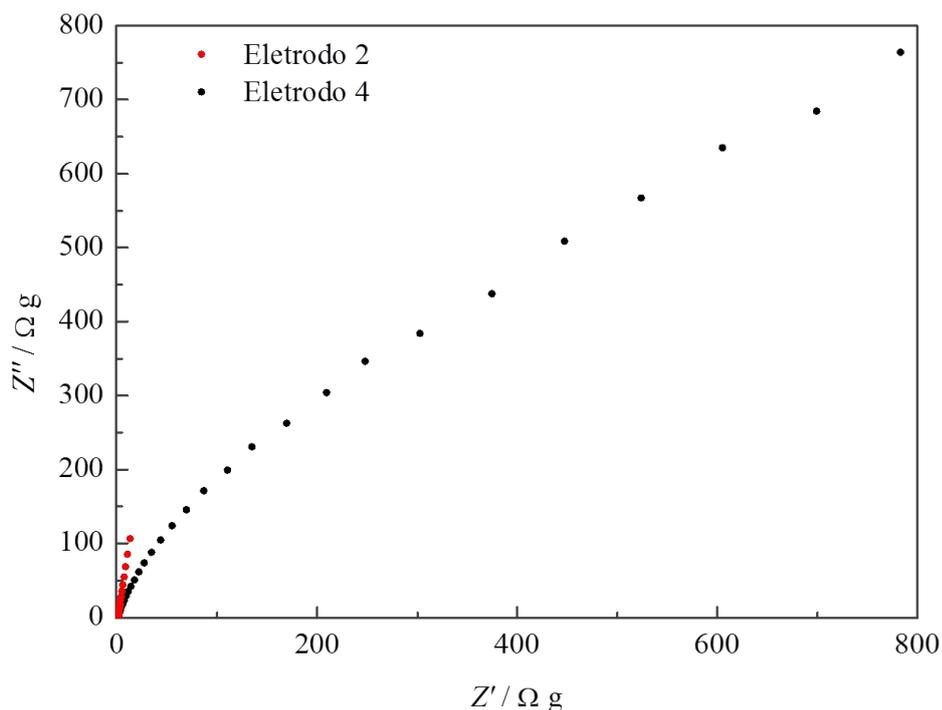


Fonte: autoria própria.

5.7.5 Capacitor vs. bateria

A Figura 45 contem os resultados de EIE para os eletrodos 2 e 4, quando aplicado uma diferença de potencial de 0,3 V. Enquanto que para um dispositivo do tipo capacitor, como o eletrodo 2, os resultados de impedância total em baixa frequência culminam em dados linearmente dependentes, com inclinação próxima de -90° , dispositivos do tipo bateria, como é o caso do eletrodo 4, possuem em baixas frequências uma relação linear dos dados com inclinação bem menor, neste caso 45° . Além da capacidade diferencial, que consiste na capacidade local do eletrodo no potencial aplicado, fatores como difusão no estado sólido e difusão do eletrólito influenciam diretamente no comportamento do eletrodo 4 em baixas frequências. Assim, confirma-se mais uma vez o caráter tipo capacitor dos eletrodos 1, 2 e 3 e do tipo bateria do eletrodo 4 (SCHÖNLEBER *et al.*, 2017; SILVA *et al.*, 2020).

Figura 45 – Comparação dos resultados de EIE para o eletrodo 2 e 4 no potencial de 0,3 V.



Fonte: autoria própria.

6 CONCLUSÃO

Através das figuras de mérito apresentadas ao longo deste trabalho foi possível caracterizar eletroquimicamente os filmes de óxido adsorvido nas chapas de titânio. Através da técnica de voltametria cíclica verificou-se um comportamento capacitivo bem comportado para os eletrodos formados por filmes de óxido de níquel, cobalto e ferro ($\text{NiCoFe}_2\text{O}_4$), através de um voltamograma quase-retangular. A voltametria cíclica permitiu mensurar a capacitância destes dispositivos, onde o eletrodo confeccionado a 300°C demonstrou melhor desempenho, como capacitância específica de 56 F g^{-1} em baixas velocidades de varredura e 47 F g^{-1} em velocidades de varredura muito elevadas, assim demonstrou uma excelente retenção de capacitância segundo os ensaios de aumento de velocidade de varredura.

Pela técnica de cronoamperometria em tempos curtos, onde os efeitos dos fenômenos de característica faradaica não ocorrem, foi possível mensurar a capacitância da dupla camada elétrica, bem como seu comportamento com o potencial, podendo-se concluir que para os eletrodos confeccionados em 250 e 300°C há uma relação linear entre a capacitância da dupla camada elétrica com o potencial, enquanto para o eletrodo confeccionado em 350° a relação acontece através de uma função racional. Nos três casos a capacitância não se comporta como uma capacitância segundo o modelo de placas paralelas de Helmholtz-Perrin, que independe do potencial. Através da cronoamperometria em tempos longos conclui-se que a difusão nas áreas internas dos três eletrodos acontece de maneira normal, obedecendo a Lei de Fick.

A carga e descarga dos eletrodos aconteceu de forma bem comportada para sistemas capacitivos, com curvas triangulares, quase-simétricas e com baixa queda de tensão no momento de descarga devido a resistência solução. Mais uma vez o eletrodo confeccionado em 300°C se mostrou superior aos demais, exibindo além de uma capacitância de 87 F g^{-1} , uma estabilidade cíclica de 66% depois de 10.000 ciclos.

Por fim, através dos estudos de espectroscopia de impedância eletroquímica de pode-se avaliar os sistemas sem levar em consideração variáveis que dependam do tempo, como na voltametria cíclica e da carga e descarga. Os resultados também se mostraram positivos para caracterização destes sistemas como dispositivos capacitivos, uma vez que apresentaram um comportamento linear entre as impedâncias reais e imaginárias, formando retas de ângulo próximo à -90° . Por esta técnica mais uma vez comprovou-se a superioridade do eletrodo confeccionado a 300° , com capacitância específica de 43 F g^{-1} , permitindo enfim eleger este material como um possível material eletródico para supercapacitores.

REFERÊNCIAS

- ALCÁNTARA, R. *et al.* NiCo₂O₄ Spinel: first report on a transition metal oxide for the negative electrode of sodium-ion batteries. **Chemistry Of Materials**, [S. l.], v. 14, n. 7, p. 2847–2848, 2002.
- ANEKE, M.; WANG, M. Energy storage technologies and real life applications – A state of the art review. **Applied Energy**, [S. l.], v. 179, p. 350–377, 2016.
- APARNA, M.L. *et al.* A comparative study on the supercapacitive behaviour of solvothermally prepared metal ferrite (MFe₂O₄, M=Fe, Co, Ni, Mn, Cu, Zn) nanoassemblies. **Journal Of Alloys And Compounds**, [S.L.], v. 745, p. 385-395, maio 2018
- ARDIZZONE, S.; FREGONARA, G.; TRASATTI, S. "Inner" and "outer" active surface of RuO₂ electrodes. **Electrochimica Acta**, v. 35, n. 1, p. 263–67, 1990.
- ARYA, S.; VERMA, S. Nickel-Metal Hydride (Ni-MH) Batteries. *In*: BODDULA, R. *et al.* (org.). **Rechargeable batteries: history, progress, and applications**. Hoboken, NJ: Scrivener Publishing, Wiley, 2020. p. 131–175.
- BALAKRISHNAN, A.; SUBRAMANIAN, K. R. V. **Nanostructured ceramic oxides for supercapacitor applications**. Boca Raton, Florida: CRC Press, 2014.
- BARAK, M. **Electrochemical Power Sources: primary and secondary batteries**. Stevenage: P. Peregrinus on behalf of the Institution of Electrical Engineers, 1980.
- BARD, A. J., FAULKNER, L. R.. **Electrochemical methods : fundamentals and applications**. Hoboken, NJ: John Wiley & Sons, Inc, 2001.
- BARSOUKOV, E., MACDONALD, J R.. **Impedance spectroscopy: theory, experiment, and applications**. Hoboken, New Jersey: Wiley-Interscience, a John Wiley & Sons, Inc., publication, 2005.
- BASSALO, J. M. F. **Eletrodinâmica Clássica**. 1^a. ed. São Paulo: Livraria da Física, 2007.
- BHUJUN, Bhamini; TAN, Michelle T.T.; SHANMUGAM, Anandan S.. Study of mixed ternary transition metal ferrites as potential electrodes for supercapacitor applications. **Results In Physics**, [S.L.], v. 7, p. 345-353, 2017.
- BLAKE, R. L. *et al.* **Refinement of Hematite Crystal Structure**. Washington: U.S. Bureau of Mines, 1970.
- BOCKRIS, A.; REDDY, K.; ALDECO, M. E. **Modern electrochemistry**. Nova Iorque: Plenum Press, 1998.
- BRETT, C. M.; BRETT, A. M. **Electrochemistry: principles, methods, and applications**. Oxford New York: Oxford University Press, 1993.
- BROCCHI, E. A.; MOURA, F. J.; MACEDO, D. W. de. Synthesis and characterisation of nanostructured Ni–Co alloy Part 3: nio and co3o4coformed reduction kinetics. **Mineral Processing And Extractive Metallurgy**, [S. l.], v. 118, n. 1, p. 44–48, 2009.
- CONWAY, B. E. **Electrochemical Supercapacitors : Scientific Fundamentals and**

Technological Applications. Boston, MA: Springer US, 1999.

CULLITY, B. D.; GRAHAM, C. D. **Introduction to magnetic materials.** Hoboken, NJ: IEEE/Wiley, 2009.

FAID, A. Y.; ISMAIL, H. Ternary mixed nickel cobalt iron oxide nanorods as a high-performance asymmetric supercapacitor electrode. **Materials Today Energy**, [S. l.], v. 13, p. 285–292, 2019.

FERREIRA, A. A.; POMILIO, J. A. Estado da arte sobre a aplicação de supercapacitores em eletrônica de potência. **Eletrônica de Potência**, [S. l.], v. 2, n. 10, p. 25–32, 2005.

FREITAS, M. R. de *et al.* Microwave Assisted Combustion Synthesis and Characterization of Nanocrystalline Nickel-doped Cobalt Ferrites. **Materials Research**, [S. l.], p. 27–32, 2016.

FULAY, P.; LEE, J.-K. **Electronic, magnetic, and optical materials.** Boca Raton, Florida: CRC Press, 2007.

HAM, Dukho *et al.* Electrochemical capacitive properties of spray-pyrolyzed copper-ferrite thin films. **Current Applied Physics**, [S.L.], v. 9, n. 1, p. 98-100, jan. 2009.

IEA. **Global Energy & CO₂ Status Report 2019.** [S. l.], 2019. Disponível em: <https://www.iea.org/reports/global-energy-co2-status-report-2019>. Acesso em: 3 mar. 2018.

INAMUDDIN *et al.* **Inorganic Nanomaterials for Supercapacitor Design.** Boca Raton: CRC Press, 2019.

KEITHLEY, J. F. **The story of electrical and magnetic measurements: from 500 B.C. to the 1940s.** Nova Iorque: IEEE Press, 1999.

KIM, B. K. *et al.* Electrochemical Supercapacitors for Energy Storage and Conversion. **Handbook of Clean Energy Systems**, [S. l.], p. 1–25, 2015.

KULAL, P.M. *et al.* Chemical synthesis of Fe₂O₃ thin films for supercapacitor application. **Journal Of Alloys And Compounds**, [S.L.], v. 509, n. 5, p. 2567-2571, fev. 2011.

LI, J. *et al.* High Electrochemical Performance of Monodisperse NiCo₂O₄ Mesoporous Microspheres as an Anode Material for Li-Ion Batteries. **Acs Applied Materials & Interfaces**, [S. l.], v. 5, n. 3, p. 981–988, 2013.

LI, K. *et al.* Bimetallic Iron–Cobalt Catalysts and Their Applications in Energy-Related Electrochemical Reactions. **Catalysts**, [S. l.], v. 9, p. 762, 2019.

MANE, R. S.; JADHAV, V. V. **Spinel ferrite nanostructures for energy storage devices.** San Diego: Elsevier, 2020.

NAM, Kyung-Wan; KIM, Kwang-Bum. A Study of the Preparation of NiO_[x] Electrode via Electrochemical Route for Supercapacitor Applications and Their Charge Storage Mechanism. **Journal Of The Electrochemical Society**, [S.L.], v. 149, n. 3, p. 346-354, 2002.

NAGARAJAN, N.; ZHITOMIRSKY, I. Cathodic electrosynthesis of iron oxide films for electrochemical supercapacitors. **Journal Of Applied Electrochemistry**, [S.L.], v. 36, n. 12, p. 1399-1405, 11 out. 2006.

POURBAIX, M. **Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions**. Houston, Tex: National Association of Corrosion Engineers, 1974.

RUFINO, E. C. G., DE FARIA, L.A., DA SILVA, L. M. Influência das condições de resfriamento sobre as propriedades superficiais e eletroquímicas de ânodos dimensionalmente estáveis. **Química Nova**, v. 34, n. 2, p. 200–205, 2011.

SCHÖNLEBER, M. *et al.* A Consistent Derivation of the Impedance of a Lithium-Ion Battery Electrode and its Dependency on the State-of-Charge. **Electrochimica Acta**, [S. l.], v. 243, p. 250–259, 2017.

SAGU, Jagdeep S.; WIJAYANTHA, K.G.u.; TAHIR, Asif A.. The Pseudocapacitive Nature of CoFe₂O₄ Thin Films. **Electrochimica Acta**, [S.L.], v. 246, p. 870-878, ago. 2017.

SERWAY, R. A.; JEWETT JR., J. W. **Princípios de Física - Eletromagnetismo**. 3^a. ed. São Paulo: Cengage Learning, 2006.

SHINDE, V.R. *et al.* Supercapacitive cobalt oxide (Co₃O₄) thin films by spray pyrolysis. **Applied Surface Science**, [S.L.], v. 252, n. 20, p. 7487-7492, ago. 2006.

SILVA, Leonardo Morais da. **Investigação da tecnologia eletroquímica para produção de ozônio**: aspectos fundamentais e aplicados. 2004. 203 f. Tese (Doutorado) - Curso de Química, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2004.

SILVA, L. M. da; FARIA, L. de; BOODTS, J. F. . Determination of the morphology factor of oxide layers. **Electrochimica Acta**, [S. l.], v. 47, n. 3, p. 395–403, 2001.

SILVA, L. M. da *et al.* Reviewing the fundamentals of supercapacitors and the difficulties involving the analysis of the electrochemical findings obtained for porous electrode materials. **Energy Storage Materials**, [S. l.], v. 27, p. 555–590, 2020.

SIMON, P.; GOGOTSI, Y. Materials for electrochemical capacitors. **Nature Materials**, [S. l.], v. 7, n. 11, p. 845–854, 2008.

SMART, L.; MOORE, E. **Solid state chemistry : an introduction**. Boca Raton, Florida: CRC Press, 2016.

SPINOLO, G.; ARDIZZONE, S.; TRASATTI, S. Surface characterization of Co₃O₄ electrodes prepared by the sol-gel method. **Journal Of Electroanalytical Chemistry**, [S. l.], v. 423, p. 49–57, 1997.

TELES, José J.S. *et al.* Inner and Outer Surface Areas, Electrochemical Porosity, and Morphology Factor of Mixed Oxide-Covered Mesh Electrodes with a Nominal Composition of MOx-Sn_{0.5}Ir_xRu_(0.5-x)O₂. **International Journal Of Electrochemical Science**, [S.L.], p. 1755-1773, mar. 2017..

TELES, José J.S. *et al.* Supercapacitive properties, anomalous diffusion, and porous behavior of nanostructured mixed metal oxides containing Sn, Ru, and Ir. **Electrochimica Acta**, [S.L.], v. 295, p. 302-315, fev. 2019.

TICIANELLI, Edson A.; CAMARA, Giuseppe A.; SANTOS, Luís G. R. A.. Eletrocatalise das reações de oxidação de hidrogênio e de redução de oxigênio. **Química Nova**, [S.L.], v. 28, n. 4, p. 664-669, ago. 2005. FapUNIFESP (SciELO).

WANG, Y.; SONG, Y.; XIA, Y. Electrochemical capacitors: mechanism, materials, systems, characterization and applications. **Chemical Society Reviews**, [S. l.], v. 45, n. 21, p. 5925–5950, 2016.

WU, Ye Qin *et al.* Sol–gel approach for controllable synthesis and electrochemical properties of NiCo₂O₄ crystals as electrode materials for application in supercapacitors. **Electrochimica Acta**, [S.L.], v. 56, n. 22, p. 7517-7522, set. 2011.

XIE, Jiale *et al.* Puzzles and confusions in supercapacitor and battery: theory and solutions. **Journal Of Power Sources**, [S.L.], v. 401, p. 213-223, out. 2018

YU, A.; CHABOT, V.; ZHANG, J. Electrochemical supercapacitors for energy storage and delivery: Fundamentals and applications. **Electrochemical Supercapacitors for Energy Storage and Delivery: Fundamentals and Applications**, Boca Raton, Florida, p. 1–355, 2017.

ZHONG, C. *et al.* **Electrolytes for electrochemical supercapacitors**. Boca Raton, Florida: CRC Press, Taylor & Francis Group, 2016.

