



**UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE TECNOLOGIA**

**PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM
CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**Eletrodos à base de NiO para armazenamento de energia:
síntese, microestrutura e caracterização eletroquímica**

THAYSE RICARDO DA SILVA

Orientador: Prof. Dr. Daniel Araújo de Macedo

João Pessoa - PB
Fevereiro – 2019

Eletrodos à base de NiO para armazenamento de energia: síntese, microestrutura e caracterização eletroquímica

Thayse Ricardo da Silva

Dissertação Apresentada ao
Programa de Pós-Graduação em Ciência e
Engenharia de Materiais, do Centro de
Tecnologia da Universidade Federal da
Paraíba, como parte dos requisitos
necessários para a obtenção do título de
Mestre em Ciência e Engenharia de
Materiais. Área de concentração:
Desenvolvimento e Propriedades de
Materiais.

ORIENTADOR: Prof. Dr. Daniel Araújo de Macedo

AGÊNCIA FINANCIADORA: CAPES

João Pessoa - PB
Fevereiro – 2019

Catálogo na publicação
Seção de Catalogação e Classificação

S586e Silva, Thayse Ricardo da.

Eletrodos à base de NiO para armazenamento de energia:
síntese, microestrutura e caracterização eletroquímica

/ Thayse Ricardo da Silva. - João Pessoa, 2019.

69 f. : il.

Orientação: Daniel Araujo Macedo.

Coorientação.

Dissertação (Mestrado) - UFPB/CT.

1. Óxido de níquel; sínteses químicas; níquel. I.

Macedo, Daniel Araujo. II. . III. Título.

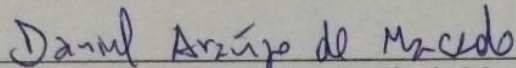
UFPB/BC

**Eletrodos à base de NiO para armazenamento de energia: síntese,
microestrutura e caracterização eletroquímica**

Thayse Ricardo da Silva

Dissertação de Mestrado Avaliada em 26 / 02 / 2019

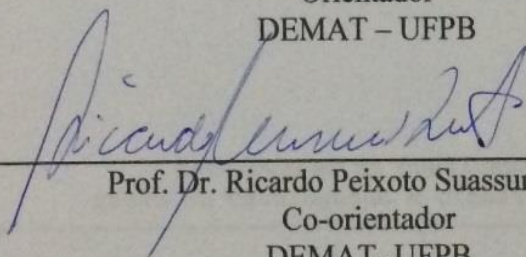
BANCA EXAMINADORA



Prof. Dr. Daniel Araújo de Macedo

Orientador

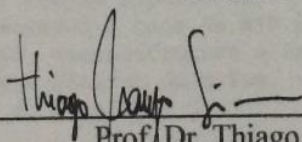
DEMAT - UFPB



Prof. Dr. Ricardo Peixoto Suassuna Dutra

Co-orientador

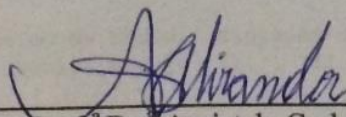
DEMAT- UFPB



Prof. Dr. Thiago Araújo Simões

Examinador Interno ao PPCEM

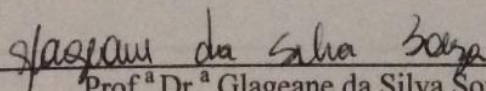
PPCEM- UFPB



Prof.^a Dr.^a Auristela Carla de Miranda

Examinador (a) externo ao PPCEM

DEMAT- UFPB



Prof.^a Dr.^a Glageane da Silva Souza

Examinador (a) externo a UFPB

UFCG

*“Entrega teu caminho ao senhor; confia
nele, e ele o fará.”*

Salmos 37:5

Agradecimentos

Agradeço a Deus por essa vitória alcançada.

Agradeço a minha família, em especial, aos meus pais por todo o amor.

Agradeço ao meu orientador Prof. Dr. Daniel Macedo, pelas orientações e compreensão nesse período de mestrado.

Agradeço a todo o corpo docente Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, pelo conhecimento adquirido.

Agradeço aos amigos que estiveram por perto nesses últimos dois anos, Luciena, Jakeline, Glageane, Natália, Vinícius, Rennah, Thamy, Max e Chrystiano, pela amizade e apoio.

Agradeço a Rinaldo pela ajuda com as sínteses e a Vinícius pela ajuda com as análises eletroquímicas.

Agradeço aos professores membros da banca examinadora, pela disponibilidade de estarem presentes neste momento e pelas valiosas contribuições.

Agradeço à todas as pessoas que, de alguma forma, contribuíram para a realização deste trabalho.

Agradeço À CAPES, pelo apoio financeiro.

RESUMO

Devido à crescente demanda energética e ao aumento da escassez de recursos energéticos naturais, o mundo está se preparando para uma era de aumento dos custos de energia. Em resposta a esta preocupação mundial, a utilização de energia de fontes renováveis e a forma como armazená-la tornou-se um foco de pesquisas entre a comunidade científica. O NiO e seus compósitos são amplamente utilizados em dispositivos de armazenamento de energia, devido principalmente à sua alta atividade eletroquímica. Entretanto, a avaliação do comportamento tipo bateria de sistemas à base de NiO parece ser um pouco negligenciada na literatura. Este trabalho teve como objetivo estudar o óxido de níquel como potencial material para armazenamento de energia. Os pós de NiO foram obtidos usando os métodos de citrato, calcinação de nitratos, combustão e sol-gel proteico. A estrutura e o tamanho das partículas dos pós calcinados foram investigados por difratometria de raios X (XRD) e microscopia eletrônica de varredura (MEV), respectivamente. Os parâmetros de rede foram determinados por refinamento Rietveld dos dados de difração. O desempenho eletroquímico dos pós foi avaliado por voltametria cíclica, carga-descarga galvanostática e espectroscopia de impedância. Os resultados eletroquímicos destacam o eletrodo obtido pelo método de calcinação de nitrato como o que possui maior capacidade de armazenamento específica de acordo com as curvas de GCD (45,25 C/g à 5 mV/s). Os resultados de impedância mostraram valores de resistência equivalente em série parecidos para os pós obtidos pelo método de calcinação de nitrato e citrato, cerca de 0,22 Ω .

Palavras-chave: Óxido de níquel; sínteses químicas; níquel; propriedades eletroquímicas; eletrodos do tipo battery-like.

ABSTRACT

Due to increasing energy demand and increasing scarcity of natural energy resources, the world is gearing up for an era of rising energy costs. In response to this worldwide concern, the use of energy from renewable sources and how to store it has become a focus of research among the scientific community. NiO and its composites are widely used in energy storage devices, mainly due to their high electrochemical activity. However, the evaluation of the battery-like behavior of NiO-based systems seems to be somewhat neglected in the literature. The purpose of this work was to study nickel oxide as a potential material for energy storage. NiO powders were obtained using the citrate, nitrate calcination, combustion and protein sol-gel methods. The structure and size of the particles of the calcined powders were investigated by XRD and scanning electron microscopy (SEM), respectively. The network parameters were determined by Rietveld refinement of the diffraction data. The electrochemical performance of the powders was evaluated by cyclic voltammetry, galvanostatic charge-discharge and impedance spectroscopy. The electrochemical results highlight the electrode obtained by the nitrate calcination method as the one with the highest specific storage capacity according to GCD curves (45.25 C / g at 5 mV / s). The impedance results showed similar serial resistance values for the powders obtained by the calcination method of nitrate and citrate, about 0.22Ω .

Keywords: Nickel oxide; chemical synthesis; nickel; electrochemical properties; electrodes of the battery-like type.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Diagrama de Ragone: limites de densidade de energia e potência para diferentes dispositivos (FENG et al., adaptada).	18
Figura 2: mecanismos de armazenamento de carga capacitiva (RAUDA et al., adaptada).....	20
Figura 3: Ilustração esquemática da teoria da banda de energia (Zhang et al., adaptada).....	21
Figura 4: Gráficos de construção do sistema de teste de três eletrodos (EW: estação de trabalho eletroquímica, WE: eletrodo de trabalho, CE: contra eletrodo, RE: eletrodo de referência).	22
Figura 5: (a, b, d, e, g, h) voltametria cíclica e (c, f, i) curva galvanostática de descarga características de materiais com comportamento capacitivo, pseudocapacitivo e de bateria.....	25
Figura 6: Esquema de deposição de NiO/carbono ativado/PTFE na espuma de níquel.	42
Figura 7: Célula eletroquímica montada com os eletrodos de trabalho, referência e contra-eletrodo.	44
Figura 8: Padrões de DRX refinados das amostras sintetizadas por a) Método de combustão, (b) Método de Citrato, (c) Calcinação de nitratos e (d) Método sol-gel proteico	48
Figura 9: Imagens de MEV de nanopartículas de NiO obtida pelos métodos de (a) combustão, (c) citrato, (e) nitrato e (g) gelatina.....	50
Figura 10: histograma revelando a distribuição lognormal do tamanho de partícula para o método de (b) combustão, (d) citrato, (h) nitratos e (f) gelatina.....	51
Figura 11: (a – d) Curvas de voltametria cíclica de eletrodos à base de NiO obtidos pelos métodos de combustão, citrato, calcinação de nitrato e sol-gel em diferentes taxas de varredura de 5, 10, 20, 40, 50, 75 e 100 mV/s, respectivamente. (e) Capacidades específica.	53
Figura 12: Parcelas de i_p versus $v^{1/2}$ usadas para calcular os declives para as varreduras (a) anódica e (b) catódica, com taxas de varredura variando de 5 a 100 mV s ⁻¹	54

Figura 13: (a-d) Curvas de carga-descarga para as nanopartículas obtidas pelos métodos de combustão, citrato, calcinação com nitrato e sol-gel com diferentes densidades de corrente de 0.5, 1, 3, 5, 10 A/g, respectivamente. 55

Figura 14: Gráficos de Nyquist dos eletrodos obtidos pelos métodos de combustão, citrato, calcinação com nitrato e sol-gel (gelatina) em eletrólito de 3M KOH com a inserção mostrando a região de alta frequência. 57

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Reagentes utilizados na síntese do óxido de níquel.	40
Tabela 2: Parâmetros de rede (a em Å), tamanhos de cristalito (DRX em nm) e índices de refinamento para as composições obtidas pelos diferentes métodos de síntese. Valores entre parênteses indicam o percentual em massa de cada fase.	48
Tabela 3: Valores de capacidade específica calculados a partir das curvas de voltametria cíclica.....	53
Tabela 4: Valores de capacidade específica de acordo com os resultados da análise de carga-descarga galvanostática para os métodos de síntese.....	56

LISTA DE SIGLAS E ABREVIACES

SC- Supercapacitores

CEs – Capacitores eletroquímicos

EDLC – Capacitor de Dupla-Camada elétrica

PCs - Pseudocapacitores

WE – Eletrodo de Trabalho

CE - Contra Eletrodo

RE – Eletrodo de Referencia

CV – Voltametria Cíclica

GCD - Carga-Descarga Galvnosttica

EIS - Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

SUMÁRIO

1.INTRODUÇÃO.....	14
2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	17
2.1 Onde as baterias terminam e os supercapacitores começam	17
2.2 Mecanismos de armazenamento dos supercapacitores.....	18
2.3 Caracterização Eletroquímica	21
2.4 Materiais com comportamento <i>capacitor-like</i> ou <i>battery-like</i>	24
2.5 Materiais de eletrodos para capacitores eletroquímicos	27
2.5.1 Materiais de eletrodos baseados em carbono	28
2.5.2 Materiais de eletrodos baseados em Polímeros condutores	30
2.5.3 Materiais de eletrodos baseados em Óxidos metálicos	31
2.6 Eletrólito	36
2.7 Ligantes.....	38
3- Materiais e Métodos.....	40
3.1 Materiais	40
3.2 Obtenção do óxido de níquel	40
3.2.1 Método de citrato	40
3.2.2 Método de calcinação com nitrato	41
3.2.3 Método de combustão	41
3.2.4 Método sol-gel	41
3.3 Preparações dos Eletrodos de Trabalho	42
3.4 Caracterização dos Pós	43
3.4.1. Difractometria de raios X (DRX)	43
3.4.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	43
3.5 Caracterização Eletroquímica	43
3.5.1 Voltametria Cíclica	44
3.5.2 Carga-descarga Galvanostática (GCD)	46

3.5.3 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)	46
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	47
4.1 Caracterização estrutural	47
4.2 Caracterização morfológica	49
4.3 Caracterização eletroquímica.....	51
5. CONCLUSÃO.....	58
6. REFERÊNCIAS	59

1.INTRODUÇÃO

O panorama energético futuro prevê preocupações significativas associadas à crise energética causada pelo desequilíbrio entre a demanda e a oferta mundial de energia. A demanda global de energia será duplicada nos próximos 50 anos (SHABBIR; MIRZAEIAN, 2016) e o mundo está se preparando para uma era de aumento dos custos de energia devido à crescente escassez de recursos energéticos. Além disso, há um aumento do aquecimento global e seus problemas ambientais associados devido à emissão de carbono causada por nossa dependência excessiva e aumento no consumo de combustíveis fósseis (ALASWAD et al., 2016). Em resposta a esta preocupação mundial, a utilização de energia na forma de eletricidade gerada a partir de fontes de energia renováveis, como a energia eólica, das marés e a solar, como fontes de energia baratas e limpas (emissões baixas ou zero) tornou-se um foco de pesquisas entre as principais potências mundiais e a comunidade científica.

A energia proveniente de fontes de energia renováveis precisa ser, devido à sua capacidade de não-dispersão, armazenada e usada quando necessário. O armazenamento de energia é um dos pontos chave da utilização de fontes de energia limpa (CHOI et al., 2012).

O desenvolvimento de tecnologias de armazenamento para melhorar a eficiência dos sistemas de suprimento em momentos de alta demanda, armazenando a energia quando em excesso e liberando-a em uma variedade de escalas de tempo, é o principal desafio. Neste cenário, as baterias e os capacitores eletroquímicos (CEs) são reconhecidamente os dois tipos de dispositivos de armazenamento de energia eletroquímica mais importantes, que desempenhando um papel vital para abrir a porta da energia renovável às nossas futuras demandas de energia. No entanto, a intermitência inerente do fornecimento de tecnologias geradoras só pode ser resolvida se houver uma mudança na capacidade de armazenamento de energia desses dispositivos para garantir a segurança e a continuidade do fornecimento de energia ao consumidor a partir de uma base de fornecimento mais distribuída e intermitente (MIRZAEIAN et al., 2017).

Como um dos principais dispositivos de armazenamento de energia eletroquímica, os capacitores eletroquímicos também conhecidos como supercapacitores, em especial, mostraram grande potencial para atender às necessidades de energia de curto prazo e demandas de energia (HALL et al., 2010). Suas excelentes

características de manuseio quando combinadas com várias fontes de energia primárias permitem que os engenheiros as utilizem como uma solução de energia atrativa para um número crescente de aplicações, a fim de adequar a especificação das fontes primárias de energia àquela da demanda média de energia em cada caso particular. No entanto, para explorar plenamente o potencial dos CEs no campo de armazenamento de energia, são necessários avanços adicionais na engenharia de materiais usados para sua fabricação (MIRZAEIAN et al., 2017).

O recente desenvolvimento na síntese de novos materiais de eletrodos, tais como nano fibras de carbono (SHENG et al., 2016), xerogéis de carbono (ARENILLAS; CALVO; MENE, 2012), esferas de carbono (WICKRAMARATNE et al., 2014) e nano-folhas de carbono (YAO et al., 2018), óxidos metálicos incluindo MnO_2 (ZHANG et al., 2011), Ni-Co (CHEN et al., 2014), NiO (DURASAMY et al., 2016) e compostos de óxido de metal com carbono (SHAHROKHIAN; MOHAMMADI; ASADIAN, 2016) resultaram em um aumento significativo na capacitância, densidade de energia e densidade de potência dos CEs. No entanto, com o surgimento de novas tecnologias, são necessários avanços adicionais nos materiais usados para atender a essas crescentes demandas de energia.

Os óxidos de metais de transição estão sendo investigados para materiais de eletrodos de supercapacitores para melhorar a capacitância específica e a densidade de energia. Os óxidos metálicos investigados incluem óxido de rutênio (RuO_2), óxido de irídio (IrO_2), óxido de manganês (MnO_2), óxido de cobalto (Co_3O_4), óxido de níquel (NiO), óxido de estanho (SnO_2), óxido de ferro (Fe_2O_3), óxido de vanádio (V_2O_5), óxido de cobre (CuO), óxido de tungstênio (WO_3), óxido de molibdênio (MoO_3) e ferritas (PATAKE; LOKHANDE; JOO, 2009; ZHAO; WANG; XU, 2015).

Entre os diferentes óxidos metálicos, o NiO é um material que tem se destacado como eletrodo catódico em supercapacitores devido à sua alta capacitância específica teórica (2573 F/g) em uma janela potencial de 0,5 V, baixo custo, alta estabilidade química/térmica e em abundância na natureza (DENG et al., 2012). Este não é usado apenas como um material de eletrodo em supercapacitor, mas também usado como um eletrodo e catalisador para células a combustível, baterias, filmes eletrocromáticos, fotocátodos e células solares orgânicas (L. JIANGTIAN, ZHAO W., 2011; MAI et al., 2012). Além disso, no contexto atual, a discussão sobre capacitores e baterias, em que o comportamento eletroquímico é predominantemente característico de materiais do tipo bateria, ao invés de materiais pseudocapacitivos, parece não estar claro, observando a

literatura (BROUSSE; BELANGER; LONG, 2015; PATRICE SIMON , YURY GOGOTSI, 2014; RUAN; WANG; JIANG, 2016). Os desempenhos eletroquímicos de compostos nanoestruturados são significativamente variados no que diz respeito às suas microestruturas, tais como nano/ microesferas, nanoflores, nanofolhas e nano/micro filmes (LANG et al., 2008; WU; WANG, 2010; ZHANG et al., 2009). Isto é devido à presença de diferenças na taxa de transferência de íons durante o processo de armazenamento de carga em relação à morfologias (WANG et al., 2013).

Vários métodos de síntese têm sido usados para obter NiO: sol-gel, hidrotérmico, sonoquímico, solvotérmico, precipitação, deposição de laser pulsado, decomposição térmica, plasma anódico e processo de microemulsão (ASLANI; OROOJPOUR; FALLAHI, 2011; JIAN-FEN et al., 2008).

Neste contexto, este trabalho teve como objetivo principal estudar os efeitos de diferentes métodos de síntese, através do desempenho eletroquímico de eletrodos à base de NiO. Pós de NiO foram obtidos pelos métodos de combustão, citrato, calcinação de nitrato e por um método sol-gel protéico, uma inovação na obtenção de eletrodos do tipo battery-like. A caracterização eletroquímica foi realizada à temperatura ambiente usando uma solução alcalina (3 M KOH) como eletrólito. O estudo contemplou os seguintes objetivos específicos:

- Estudar os efeitos dos métodos de síntese na estrutura cristalina e morfologia de pós de NiO;
- Estudar os efeitos dos métodos de síntese no desempenho eletroquímico. A caracterização eletroquímica inclui: voltametria cíclica, carga-descarga galvanostática e espectroscopia de impedância.

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 Onde as baterias terminam e os supercapacitores começam

Os capacitores são dispositivos eletrônicos capazes de armazenar energia na forma de campo elétrico (CONWAY, 1999). Os capacitores convencionais são construídos por dois condutores metálicos separados entre si por dielétricos ou isolantes. Comparado com as baterias, um capacitor é quase que ilimitadamente ciclável, uma vez que nenhuma mudança química está envolvida nos processos de carga e descarga. No armazenamento de energia por capacitores convencionais apenas o excesso e a deficiência de elétrons devem ser considerados (CONWAY, 1999; SHARMA; BHATTI, 2010). Porém, os capacitores convencionais possuem a desvantagem de fornecer baixas capacitâncias, da ordem de 10^{-6} Farad (F), que são insuficientes e limitadas para atender às exigências impostas pelo rápido desenvolvimento tecnológico (GARCIA-MARTINEZ, 2010; CONTE, 2010). De forma a preencher as lacunas entre os capacitores convencionais e as baterias, vários tipos de capacitores, os chamados capacitores eletroquímicos ou supercapacitores, têm sido tema de intensas pesquisas nos últimos anos.

As características dos supercapacitores estão entre aquelas dos capacitores convencionais e das baterias (Figura 2.1). Estes dispositivos fornecem capacitâncias da ordem de dezenas, podendo atingir até mesmo centenas de farad, ou seja, várias ordens de grandeza mais elevadas que os capacitores convencionais (CHENG et al., 2011; KIM et al., [s.d.]; PANDOLFO; HOLLENKAMP, 2006; YOO et al., 2011). Quando comparados às baterias, estes capacitores são capazes de fornecer altas densidades de potência (500-10000 W/Kg versus 5-1000 W/Kg), elevados ciclos de carga e descarga (>100.000), embora ainda armazenem menos densidade de energia (1-10 Wh/Kg versus 10- 1000 Wh/Kg) (YOO et al., 2011). Um desafio tecnológico atual é conseguir capacitores de alta densidade de energia e potência, com baixa dissipação de energia. Muitas pesquisas têm sido direcionadas no estudo de novos materiais nanocompósitos para a fabricação de eletrodos de capacitores eletroquímicos que possam ter esse desempenho.

Os capacitores são dispositivos reconhecidos por sua alta densidade de potência e as baterias pela sua alta densidade de energia, como se pode verificar no diagrama da Fig. 1. Os capacitores eletroquímicos (supercapacitores) são os ditos

dispositivos intermediários (Fig. 1). Esses são capazes de oferecer uma alta densidade de energia em relação aos outros capacitores (eletrostáticos e eletrolíticos) e uma alta densidade de potência comparada às baterias convencionais (FENG et al., 2014).

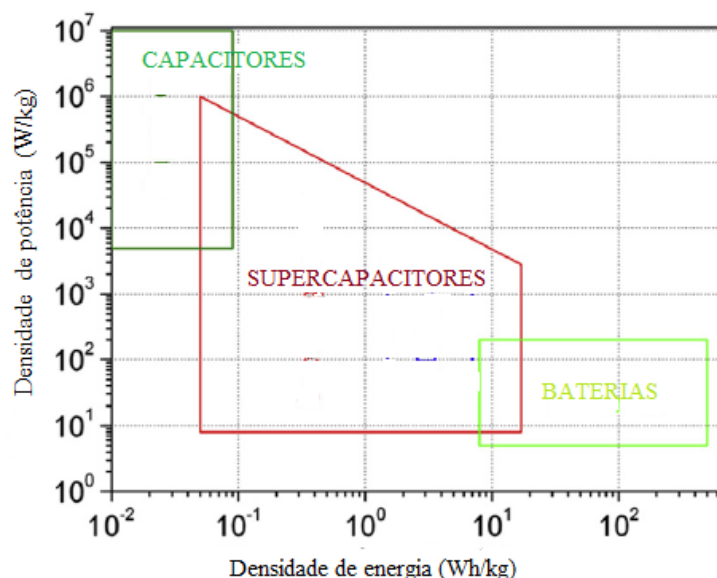


Figura 1: Diagrama de Ragone: limites de densidade de energia e potência para diferentes dispositivos (FENG et al., adaptada).

As baterias apresentam uma resistência interna alta em comparação com os capacitores, devido aos processos químicos que determinam o armazenamento de energia nesse tipo de dispositivo. Portanto, apesar das baterias terem um potencial de operação maior que os capacitores, superando-os em densidade de energia, em geral, capacitores têm densidade de potência maior que baterias (baixo tempo de carga). Também, os capacitores eletroquímicos ainda possuem outras vantagens como alta ciclagem (carga/descarga) e são confeccionados com materiais menos tóxicos que as baterias (YU; CHABOT; ZHANG, 2017).

2.2 Mecanismos de armazenamento dos supercapacitores

Os capacitores eletroquímicos podem armazenar energia de dois modos diferentes: eletrostaticamente e eletroquimicamente. Por esses motivos eles conseguem alcançar uma maior densidade de energia e por isso são conhecidos como supercapacitores ou ultracapacitores (YU; CHABOT; ZHANG, 2017).

Eletrostaticamente, os capacitores eletroquímicos acumulam energia através da formação de uma dupla camada elétrica na interface entre o eletrodo/eletrólito. Devido à

diferença de potencial entre o eletrodo e o eletrólito os íons do eletrólito irão se acumular na interface eletrodo/eletrólito formando uma camada de carga elétrica contrária à acumulada na superfície do eletrodo. Esse processo não envolve transferência de carga elétrica entre eletrodo e eletrólito caracterizando o processo como sendo não-faradaico. Os capacitores eletroquímicos cuja energia é armazenada principalmente na forma eletrostática, devido à formação da dupla camada elétrica, são denominados capacitores eletroquímicos de dupla camada elétrica (EDLC - Electric Double Layer Capacitor).

Num capacitor eletroquímico a energia também pode ser armazenada eletroquimicamente através de processos que envolvem transferência de carga elétrica entre o material ativo e o eletrólito. Isto seria uma espécie de reação química conhecida como reação redox ou reação Faradaica. Se o íon que absorveu uma carga do condutor sólido e se transformou num átomo neutro fosse embora para dentro da solução eletrolítica, esta transferência de carga equivaleria a uma carga perdida ou um curto circuito. Mas em condições adequadas tal tipo de transferência pode ser restrita a íons que estão firmemente ligados na superfície do condutor sólido e, neste caso, a transferência de carga não significa uma perda da carga. Na hora de reduzir a voltagem do capacitor, esta carga transferida voltaria para o condutor sólido deixando o átomo ionizado, ou seja, na sua forma preferida de gás nobre (CONWAY; BIRSS; WOJTOWICZ, 1997). Existe uma diferença fundamental entre o comportamento eletroquímico destes capacitores em relação ao de baterias. De modo ideal, o armazenamento de energia eletroquímica em um capacitor eletroquímico ocorre de maneira localizada numa região bidimensional, na interface eletrodo/eletrólito, através de reações rápidas e reversíveis, e, portanto, não envolvem mudanças de densidade no interior do eletrólito ou eletrodo (YU; CHABOT; ZHANG, 2017). Já nas baterias, o armazenamento da energia eletroquímica envolve uma região no volume tridimensional, no interior do eletrólito e eletrodo, onde ocorrem mudanças de densidade através de reações químicas reversíveis, porém mais lentas. Por ocorrer numa interface e ter rápida reversibilidade, assemelhando-se muito a um armazenamento de energia eletrostática, o armazenamento de energia eletroquímico em capacitores eletroquímicos é denominado pseudocapacitância (PCs). A Figura 2 ilustra os mecanismos de armazenamento de carga capacitiva em uma superfície de eletrodo (RAUDA et al., 2012).

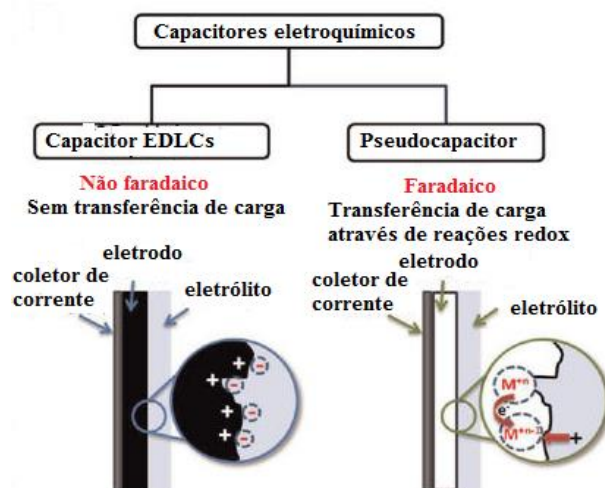


Figura 2: mecanismos de armazenamento de carga capacitiva (RAUDA et al., adaptada).

Os pseudocapacitores normalmente exibem capacitância específica e densidade de energia mais altas que os EDLCs. Em geral, a capacitância específica associada às reações faradaicas é pelo menos 10 vezes maior que a dos processos de dupla camada (LU; CHEN; XIAO, 2013). No entanto, os pseudocapacitores geralmente sofrem com baixa densidade de potência e falta de estabilidade devido à baixa condutividade elétrica e inchaço da estrutura durante o ciclo (ZHAI et al., 2011).

Tentativas também foram feitas para explicar a origem da pseudocapacitância usando o modelo de banda para semicondutores (ZHANG; CHEN, 2008). A Fig. 3 ilustra a distribuição dos estados de energia em três materiais diferentes, nomeadamente, metais, semicondutores e isolantes. Os estados de energia dos elétrons dos metais são completamente sobrepostos, permitindo a mobilidade eletrônica livre em resposta a um campo elétrico. Infelizmente, nenhuma capacitância pode ser obtida, já que as cargas não podem ser armazenadas em um local geométrico no metal. Nos isolantes, os sítios ativos redox não conseguem interagir uns com os outros devido à grande separação entre as bandas de condução e de valência.

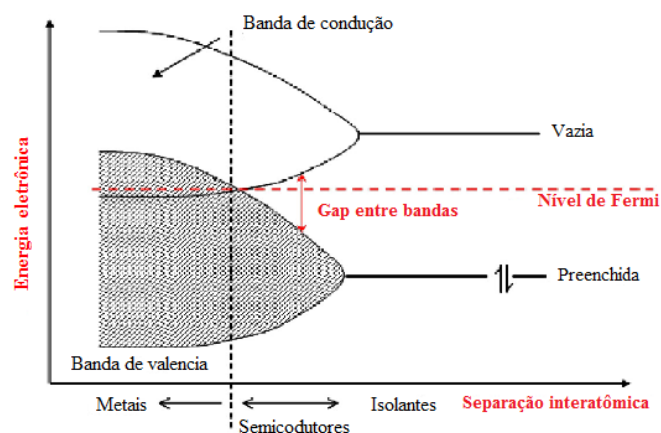


Figura 3: Ilustração esquemática da teoria da banda de energia (Zhang et al., adaptada).

Como mostrado na Fig. 3, os semicondutores são caracterizados pela sua banda de valência preenchida e ligeiramente separada da banda de condução vazia. Quando o potencial aplicado é adequado para excitação de elétrons, os elétrons na banda de valência podem pular para a banda de condução. Ao mesmo tempo, buracos móveis são deixados na banda de valência. Assim, embora o gap de energia entre as bandas de valência e de condução seja pequeno, o deslocamento contínuo de elétrons e a produção de furos ao longo da faixa de potencial relativamente mais ampla dão origem ao fluxo de corrente capacitivo constante.

2.3 Caracterização Eletroquímica

Geralmente, as propriedades eletroquímicas dos materiais dos eletrodos são avaliadas em sistemas de três eletrodos: eletrodo de trabalho (WE, “*working electrode*”), contra eletrodo (CE, “*counter electrode*”) e eletrodo de referência (RE, “*reference electrode*”), que é ilustrado na Fig. 4. Em uma configuração de três eletrodos, a tensão aplicada ao eletrodo de trabalho é medida em relação a um determinado eletrodo de referência (RAUDA et al., 2012).

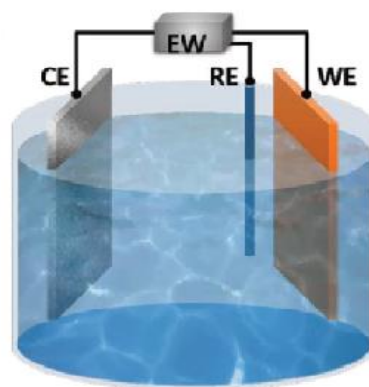


Figura 4: Gráficos de construção do sistema de teste de três eletrodos (EW: estação de trabalho eletroquímica, WE: eletrodo de trabalho, CE: contra eletrodo, RE: eletrodo de referência).

Existem muitos parâmetros para definir o desempenho eletroquímico geral de SCs em termos de capacitância específica, tensão de operação, resistência em série equivalente, densidade de potência, densidade de energia e constante de tempo (SHI, 2015; ZHANG; PAN, 2015). Para avaliar com precisão os comportamentos capacitivos, uma variedade de métodos foi proposta para medir os três parâmetros essenciais: capacitância específica (C_s), tensão de operação (V) e resistência em série equivalente (ESR). E então a densidade de potência (P) e a densidade de energia (E) podem ser calculadas com base nos três parâmetros essenciais. Os métodos comuns para medir os três parâmetros fundamentais incluem voltametria cíclica (CV), carga-descarga galvânica (GCD) e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS).

Em primeiro lugar, o teste de CV pode ser usado para examinar o mecanismo de armazenamento de carga e calcular a capacitância específica dos materiais do eletrodo em uma configuração de três eletrodos. As curvas CV podem ser obtidas com base em sua resposta a uma varredura de tensão que é plotada como densidade de corrente versus potencial. Em EDLCs, observa-se um comportamento quase retangular nas curvas CV resultantes da adsorção e dessorção altamente reversíveis do íon na interface eletrodo/eletrólito. As curvas CV dos pseudocapacitores podem apresentar um pico de pares retangular ou redox resultante das reações redox (HU; GUAN; XIA, 2015; SATHIYA et al., 2011).

Capacitâncias específicas (Fg^{-1}) dos materiais do eletrodo podem ser calculadas com base nas curvas CV de acordo com as seguintes equações (WU et al., 2017):

$$C_s = \frac{\oint I dV}{2 m v \Delta V} \quad \text{Equação (1)}$$

Onde I (mA) é a corrente instantânea, ΔV (V) é a janela de potencial aplicada que apresenta a faixa de mudança potencial, m (g) é o peso do material ativo, e v (mV s⁻¹) é a varredura taxa que apresenta a velocidade da mudança potencial durante as varreduras positivas e negativas na medição CV.

Em segundo lugar, o teste GCD é usado para a caracterização de comportamentos capacitivos com base na sua resposta à corrente constante. As curvas GCD podem ser obtidas de acordo com a relação funcional entre o potencial e o tempo. Em uma configuração de três eletrodos, a capacitância específica pode ser calculada com base nas curvas GCD, de acordo com as seguintes equações (WU et al., 2017):

$$C_s = \frac{I}{m dV/dt} \quad \text{Equação (2)}$$

Onde I (A) é a corrente de descarga, m (g) indica a massa do material ativo, e o valor de dV (V)/dt (s) representa a inclinação obtida a partir da curva de descarga na medição do GCD. No caso de resposta não linear para a maioria dos materiais pseudocapacitivos, sugere-se o cálculo da capacitância específica usando os dois pontos de referência derivados da curva de descarga, $dV/dt = (V_{\text{máx}} - 1/2 V_{\text{max}}) / (t_2 - t_1)$, onde t_1 e t_2 representam o tempo de descarga de V_{max} e $1/2 V_{\text{max}}$, respectivamente.

Em terceiro lugar, o EIS é sempre conduzido para investigar as características de transporte dos portadores de carga dentro do eletrodo capacitivo (MEHER; RAO, 2011). O EIS mede a impedância dos dispositivos em função da frequência, aplicando uma tensão alternativa de baixa amplitude sobreposta a um potencial de estado estacionário, que geralmente são expressos graficamente em um gráfico de Nyquist. Em um gráfico de Nyquist, a expressão de impedância (Z) pode ser simplificada como: $Z = Z' + jZ''$, em que Z' e Z'' podem ser definidos como a parte real e imaginária da impedância, respectivamente. Executando uma análise similar, a interpretação dos resultados da impedância pode ser usada para sondar aspectos de comportamentos capacitivos dos materiais do eletrodo, incluindo mecanismos específicos de capacitância, transferência de carga, transporte de massa e armazenamento de carga (DUPONT; HOLLENKAMP; DONNE, 2014; REN; BAYNE; FAN, 2014).

Além disso, densidade de energia (E) e densidade de potência (P) são dois parâmetros importantes para avaliar o desempenho de dispositivos de armazenamento

de energia. A densidade de energia representa a quantidade total de cargas armazenadas em SCs por unidade de massa ou volume, enquanto a densidade de potência é sinônimo da taxa de carga que é entregue na descarga. As equações usadas para expressar a densidade de energia e a densidade de potência são as seguintes (WU et al., 2017):

$$E = \frac{1}{2} CV \quad \text{Equação (3)}$$

$$P = \frac{V^2}{4mRs} \quad \text{Equação (4)}$$

Onde E ($J\ g^{-1}$) é densidade de energia, C ($F\ g^{-1}$) é a capacitância específica do material do eletrodo, V (V) é a faixa de potencial, m (g) é a massa de eletrodos, e Rs é a resistência em série equivalente (ESR) em ohms. Aqui, o ESR é deduzido da seguinte equação (WU et al., 2017):

$$ESR = \frac{\Delta V}{I_{charge} + I_{discharge}} \quad \text{Equação (5)}$$

Onde ΔV representa a voltagem diferente. I_{charge} e $I_{discharge}$ representam a magnitude das correntes de carga e descarga, respectivamente. De acordo com a fórmula de densidade de energia, a densidade de energia aumentada pode ser obtida aumentando as capacitâncias específicas e/ou ampliando a faixa de potencial (XU et al., 2013; ZHI et al., 2013)

Além disso, a vida de ciclo de longa duração é crucial para que um material de eletrodo seja usado em capacitores eletroquímicos e sua aplicação prática. A estabilidade do ciclismo pode ser obtida observando a degradação antes e depois de um processo de ciclagem de longo prazo através de medições CV ou GCD.

2.4 Materiais com comportamento *capacitor-like* ou *battery-like*

É necessário salientar que os processos de armazenamento EDL e pseudocapativo são de natureza capacitiva. Em termos experimentais, ambos oferecem voltamogramas cíclicos retangulares (CVs) e gráficos galvanostáticos de carga e descarga lineares (ou triangulares) (GCDs). Por outro lado, quando o material ativo do eletrodo sofre uma reação redox de transferência de elétrons reversível ou quase reversível em locais bem separados ou isolados, formam-se picos de corrente no CV e

ocorre variação de potencial não linear (ou tensão) nos respectivos GCDs. Tais características eletroquímicas são as mesmas ou comparáveis às das baterias recarregáveis e não devem ser usadas para uma medição de capacitância. Assim, esse tipo de armazenamento de carga é reconhecido como um processo faradânico não capacitivo. Essas características estão representadas na figura 5.

Consequentemente, não se deve associar todos esses processos faradáticos bem conhecidos à pseudocapacitância. A questão é como diferenciar o armazenamento de carga faradaica relacionado à pseudocapacitância dos outros, ou seja, o acúmulo de carga não-faradaico no EDL e os comportamentos não capacitivos de bateria de alguns materiais de eletrodo.

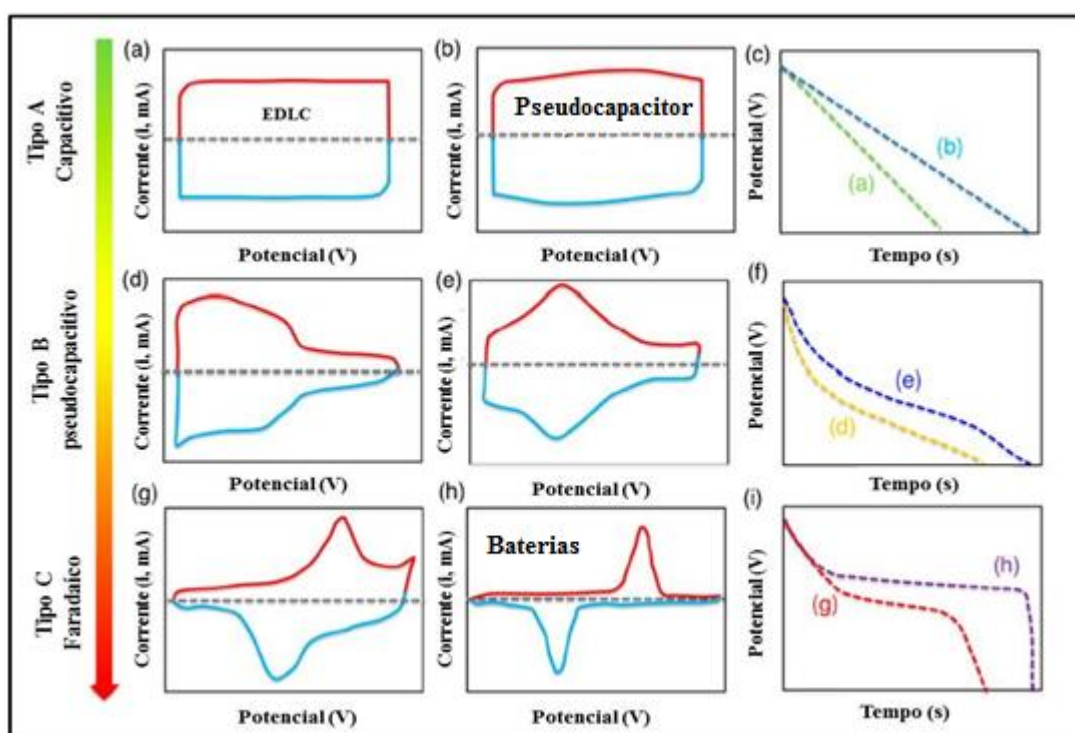


Figura 5: (a, b, d, e, g, h) voltametria cíclica e (c, f, i) curva galvanostática de descarga características de materiais com comportamento capacitivo, pseudocapacitivo e de bateria.

Gogotsi e Penner (2018), sugerem que ao analisarmos eletroquimicamente um material com potencial para armazenamento energético, que o mesmo seja classificado de acordo com os perfis eletroquímicos característicos do mesmo, uma vez que estes autores defendem que se o material apresenta voltamogramas retangulares (Figura 5a) e um comportamento linear no perfil de carga/descarga (Figura 5c) então este deve ser categorizado como sendo material tipo capacitor (*capacitor-like* ou *capacitor-type*). Por outro lado, se o material apresenta voltamogramas cíclicos contendo picos de redução e oxidação intensos e claramente separados (Figura 5 g, h), ou curvas de carga/descarga

com platôs acentuados (Figura 5i), este deve ser categorizado como um eletrodo tipo bateria (*battery-like* ou *battery-type*). Além disso, matematicamente o perfil eletroquímico destes materiais se diferencia, uma vez que um eletrodo tipo capacitor mostrará um comportamento linearmente dependente entre a corrente (i) e a taxa de varredura ($i \sim v$), enquanto que em um eletrodo tipo bateria a corrente (i) varia proporcionalmente à raiz quadrada da taxa de varredura ($i \sim v^2$) (GOGOTSI, PENNER, 2018; SIMON, et al., 2014).

A partir da definição do material, a quantificação do desempenho eletroquímico dos materiais deve ser feita através de ensaios eletroquímicos tais como, a voltametria cíclica e o teste de carga/descarga galvanostática. Entretanto, para materiais que se comportam como tipo capacitores faz sentido falar em capacitância (C), dada em Farads, ou capacitância específica (C_s) dada em F/g, sendo esta última mais comumente utilizada e que pode ser determinada pelas Equações 1 e 2 citadas acima. (GOGOTSI, PENNER, 2018; LIU et al., 2016).

Por outro lado, para materiais que se comportam tipo baterias, tais como os materiais à base de níquel, cobalto e compostos de ferro em eletrólitos básicos (GOGOTSI, PENNER, 2018), o conceito de capacitância específica não é aplicado, sendo a capacidade específica, dada em C/g ou mAh/g o conceito mais utilizado para quantificar o desempenho destes materiais. O cálculo da capacidade específica de acordo com as CVs e as GCD são realizadas utilizando as equações abaixo, respectivamente, (IQBAL et al., 2018):

$$Q_s = \frac{\int I dV}{2mv} \quad \text{Equação (6)}$$

onde o valor do numerador pode ser estimado a partir da área da curva CV e o denominador é o dobro do produto do peso do material ativo em cada eletrodo (m) e a taxa de varredura (v). Para a curva GCD, calcula-se:

$$Q_s = \frac{I \Delta t}{m} \quad \text{Equação (7)}$$

onde m , Δt e I são peso do material ativo (g), tempo (s) de descarga e corrente de descarga, respectivamente.

A densidade de potência (P) e a densidade de energia (E) são os principais parâmetros para avaliar o funcionamento dos dispositivos de armazenamento de

energia. Para a avaliação de ambos os parâmetros, as seguintes relações (8) e (9) devem ser exploradas, (IQBAL et al., 2018):

$$E \text{ (Wh/kg)} = \frac{\Delta V \times Q_s}{2 \times 3.6} \quad \text{Equação (8)}$$

$$P \text{ (W/kg)} = \frac{E \times 3600}{\Delta t} \quad \text{Equação (9)}$$

onde, ΔV é a janela potencial, Q_s é a capacidade específica (Cg^{-1}) e Δt (s) é o tempo de descarga.

2.5 Materiais de eletrodos para capacitores eletroquímicos

O material do eletrodo é um fator importante que determina a capacitância específica (ou capacidade específica no caso de eletrodos do tipo *battery-like*), portanto vem recebendo atenção intensiva nas pesquisas (LIU et al., 2010). É evidente que o controle das propriedades de arquitetura e interface dos materiais de eletrodo desempenha um papel importante no aprimoramento dos dispositivos de alto desempenho, incluindo alta capacitância específica, boa capacidade de taxa e longa estabilidade de ciclo (WU et al., 2017). Felizmente, a nanotecnologia abriu novas fronteiras na ciência e engenharia de materiais desempenhando um papel fundamental no avanço e desenvolvimento de novos dispositivos de armazenamento aprimorando suas propriedades capacitivas (HALL et al., 2010).

Apesar dos diferentes mecanismos baseados em EDLCs e PCs, existem alguns traços comuns para que as propriedades eletroquímicas sejam melhoradas. Espera-se que um material de eletrodo com alta área de superfície e alta condutividade elétrica desenvolva avanços para os SCs (SHAO-HORN, 2011). Inicialmente, a alta área de superfície pode fornecer locais mais ativos para EDLCs ou reações pseudocapacitivas, já que a proporção superfície-volume aumentada fornece máxima superfície de contato entre os materiais ativos e os íons eletrolíticos. A área superficial alta pode ser obtida pela síntese de materiais eletroativos nanométricos e/ou porosos (HU et al., 2017). Neste caso, a estrutura porosa para a difusão do eletrólito é útil para garantir fácil acessibilidade à penetração de íons, evitando sacrifícios de área de superfície devido ao empilhamento ou bloqueio de locais ativos. Em segundo lugar, a alta condutividade elétrica para o transporte de carga rápida é crucial para obter uma capacidade de alta taxa e densidade de potência. A condutividade elétrica pode ser melhorada diminuindo

o tamanho do material eletroativo e / ou promovendo a formação de compósitos com outros materiais com boa condutividade elétrica (HALL et al., 2010).

Os materiais eletroativos usados na fabricação dos eletrodos podem ser agrupados em duas categorias conhecidas como materiais ativos à base de carbono usados principalmente em capacitores eletroquímicos de dupla camada e os materiais ativos pseudocapacitivos, incluindo os óxidos de metais de transição e polímeros condutores predominantemente utilizados nos pseudocapacitores. Existe ainda um outro tipo de categoria dentre os materiais ativos de eletrodos que se beneficia da incorporação de heteroátomos ou óxidos metálicos na estrutura do carbono. Os capacitores eletroquímicos usando materiais nesta categoria como materiais eletroativos em seus eletrodos mostraram um aumento significativo na energia específica do dispositivo como resultado da adição de propriedades pseudocapacitivas à capacitância elétrica de camada dupla de eletrodos baseados em carbono (MIRZAEIAN et al., 2017).

2.5.1 Materiais de eletrodos baseados em carbono

Devido às suas propriedades químicas e físicas únicas, tais como: alta condutividade, boa resistência à corrosão, estabilidade a altas temperaturas, baixo custo e excelente inércia química e também ampla disponibilidade e processos industriais estabelecidos para sua produção em larga escala, o carbono é o material de eletrodo mais comumente usados em uma ampla gama de tecnologias de armazenamento de energia (PANDOLFO; HOLLENKAMP, 2006). Sua existência em várias formas alotrópicas, como fulerenos, grafite e nanotubos com diferentes dimensionalidades de 0 a 3D (HALL et al., 2010) e também possibilidade de sua produção com diferentes graus de dureza e estrutura porosa dependendo do tipo de precursor utilizado, permitem ao carbono um material de eletrodo adequado que satisfaz os principais requisitos, tais como: alta área de superfície; baixa resistência elétrica; boa polarizabilidade; estrutura porosa controlável e tamanho de poro para aplicação na CE. Os materiais de carbono usados incluem carbonos ativados (ACs), CNTs (nanotubos), ACFs (fibras), grafeno, aerogéis de carbono, carbonos mesoporosos ordenados (OMCs), carbonos porosos hierárquicos (HPCs) e assim por diante (LIU et al., 2010).

Os CNTs possuem excelentes propriedades elétricas e estrutura de poros exclusiva, que melhoram o transporte de íons e as capacidades de condução eletrônica. Geralmente, os CNTs possuem áreas de superfície específicas na faixa de 120 - 500 m²

g^{-1} . Devido à sua moderada área de superfície elevada e grandes mesoporos acessíveis, os CNTs são considerados um atraente material de eletrodo para supercapacitores. Os eletrodos de CNT também têm uma resistência de série equivalente (ESR) mais baixa do que os ACs, porque os íons de eletrólito podem se difundir mais facilmente na rede mesoporosa. A capacitância específica dos CNTs pode ser de 15 a 200 F.g^{-1} , dependendo de sua morfologia, pureza e processo de tratamento, e pode ser bem melhorada por pós-tratamentos, onde defeitos e grupos funcionais contendo oxigênio podem ser introduzidos (FRACKOWIAK, 2002).

Os CNTs também são amplamente utilizados como aditivos para melhorar as propriedades eletroquímicas de supercapacitores devido à sua baixa resistência elétrica, baixa densidade de massa, alta estabilidade e estrutura de rede (emaranhados entre si). Os CNTs podem crescer diretamente em substratos com alta área de superfície e boa condutividade, como ACs, carbono vítreos e folhas metálicas (CHEN et al., 2008).

O grafeno, uma classe de material de carbono, exibe boa condutividade elétrica entre 200 e 3000 S cm^{-1} . A esfoliação química de grafite permite a produção em massa de materiais de grafeno quimicamente modificados com uma grande quantidade de locais ativos expostos ancorados com grupos funcionais de oxigênio (DIKIN et al., 2007). Em uma estrutura agregada de grafenos, as camadas de grafeno interagem entre si para formar um sistema de poros abertos, através do qual os íons do eletrólito têm fácil acesso à superfície do grafeno para formar duplas camadas elétricas. Este sistema único de poros abertos evita a resistência dinâmica de íons eletrolíticos dentro de poros menores, sugerindo que os materiais de eletrodo baseados em grafeno podem mostrar boa capacidade de potência. As propriedades químicas superficiais dos materiais de grafeno as tornam viáveis como materiais de eletrodos de supercapacitores que mostram capacitâncias de 117 a 135 Fg^{-1} (STOLLER et al., 2008). Ruoff et al. relataram que os supercapacitores baseados em grafeno de múltiplas camadas exibem uma capacitância específica de 135 Fg^{-1} em uma solução aquosa de eletrólito (STOLLER et al., 2008). O desempenho eletroquímico do grafeno está intimamente relacionado à sua química de superfície. E essas características intrigantes o tornam promissor como um eletrodo para supercapacitores flexíveis (WANG et al., 2009)

As fibras de carbono ativadas são uma classe de carbonos ativados, obtidos principalmente por eletrofiação de materiais naturais, como o piche ou pelo uso de soluções poliméricas (YUSOF; ISMAIL, 2012). Recentemente Su et al. usaram o mesmo método para produzir fibra de carbono ativada com área superficial específica

de 2332 m²/g apresentando alta capacitância específica de 430 F/g em 1,0 M H₂SO₄ como eletrólito (SU et al., 2014). Embora esses materiais apresentem alta capacitância quando usados como materiais de eletrodos em capacitores eletroquímicos, no entanto, o custo e os processos extremamente complexos usados para sua produção, até agora, impediram seu uso inclusivo como materiais de eletrodos em ECs.

Carbonos ativados, CNTs e grafeno foram usados extensivamente como substrato para fazer estruturas compostas como materiais de eletrodo para aplicações de capacitores eletroquímicos (PATRICE SIMON, YURY GOGOTSI, 2014). Compostos carbonos obtidos pela dopagem desses substratos com uma variedade de óxidos de metais de transição como MnO₂, RuO₂ e V₂O₅, e óxidos de outros metais como Fe, Ag, Cu, Ni e Zn em diferentes estados de oxidação têm sido amplamente investigados (FRACKOWIAK, 2001). Muitos estudos mostraram que a incorporação desses materiais dentro das estruturas de carbono altamente porosas aumenta significativamente a capacitância e a densidade de potência dos eletrodos compósitos devido à contribuição dos processos de armazenamento de dupla camada elétrica e pseudocapacidade. Liu et al. usaram um composto de CNTs de carbono baseado em RuO₂ e poli (3,4-etilenodioxítiofeno) como material eletroativo para armazenamento de energia em uma célula eletroquímica. A célula apresentou densidades de potência e energia de 20 kW/kg e 28 Wh/kg, respectivamente, com capacitância específica de 1217 F/g quando o material composto foi utilizado (RAN LIU, JONATHON DUAY, 2010).

2.5.2 Materiais de eletrodos baseados em Polímeros condutores

Os polímeros condutores são outro material pseudocapacitivo atraente para aplicação em supercapacitores devido ao seu baixo custo, compatibilidade ambiental, alta condutividade e alta CS. A pseudocapacitância de polímeros condutores geralmente resulta da oxidação reversível e redução das ligações duplas conjugadas- π em redes poliméricas. Os polímeros condutores mais frequentemente estudados em aplicações de supercapacitores são PANI, PPy, PTh e seus derivados correspondentes. Devido à relativa baixa condutividade, 150 -190, 80-100 e 78-117 F g⁻¹ pode ser obtido para PANI, PPy e PTh em eletrólitos aquosos e não aquosos, respectivamente, o que é extremamente distante dos valores desejados e podem não atender às demandas práticas. Adicionalmente, outro obstáculo inibe que os polímeros condutores se tornem comercialmente viáveis é que eles geralmente sofrem de uma fraca ciclabilidade devido

à degradação estrutural do eléctrodo causada pelo inchamento e encolhimento dos polímeros condutores durante o processo de intercalação/desintercalação. Como resultado, o desempenho eletroquímico está significativamente comprometido. Portanto, o projeto da estrutura racional é altamente desejável para obter um eletrodo de polímero condutor estável. A incorporação de polímeros condutores com componentes rígidos porosos parece ser uma abordagem eficaz. Foi demonstrado que o desempenho eletroquímico de polímeros condutores pode ser notavelmente aumentado quando hibridizado com vários materiais, como carbono, metal e óxido de metal (GHOSH; KIM, 2015; JIANG HAO, 2012; LANG et al., 2012).

2.5.3 Materiais de eletrodos baseados em Óxidos metálicos

Os óxidos metálicos são os materiais mais empregados em pesquisas e desenvolvimento de pseudocapacitores. Isso é devido à combinação da alta pseudocapacitância com alta condutividade e estabilidade cíclica que leva às altas densidades de energia e potência e à autonomia (KIM et al., 2006; WANG et al., 2008; WEN et al., 2004). Além disso, os íons metálicos têm múltiplos estados de valência, portanto, materiais como NiO, MnO₂ e RuO₂ são os candidatos mais investigados (LU; CHEN; XIAO, 2013).

2.5.3.1 Óxido de rutênio (RuO₂)

Devido à alta capacitância específica teórica ($\approx 2000 \text{ F.g}^{-1}$) longa vida útil, ampla janela de potencial, alta condutividade elétrica, alta taxa de capacidade e boa reversibilidade eletroquímica, o RuO₂ é considerado como material de eletrodo que apresenta o melhor desempenho pseudocapacitivo (YAN et al., 2014; ZHANG et al., 2009b)

A pseudocapacitância do RuO₂ vem da inserção, remoção ou intercalação do cátion H⁺ em sua estrutura amorfa. Seu desempenho supercapacitivo depende da quantidade de água combinada, da cristalinidade, da temperatura de recozimento e do tamanho de partícula. O processo seguido para a preparação e as condições de síntese do óxido de rutênio dependem ativamente do teor de água. A cristalinidade também afeta seu desempenho supercapacitivo. O RuO₂ é tão compacto que a inserção e extração de íons/elétrons são difíceis, o que levaria ao aumento da impedância

eletroquímica e à diminuição do desempenho do supercapacitor. Em contraste, as reações redox de sua estrutura amorfa ocorrem não apenas na superfície, mas também no interior do material. Portanto, há muitos artigos relatando um desempenho superior de materiais de RuO₂ amorfos em comparação com os materiais cristalizados (KURATANI; KIYOBAYASHI; KURIYAMA, 2009; MILLER; SIMON, 2012). A temperatura de recozimento afeta o desempenho do supercapacitor. Quando recozido a uma certa temperatura elevada, ele possuiria uma boa cristalinidade e baixo teor de água, mas uma temperatura ainda mais alta resulta em falta de água química ligada, diminuindo assim a capacitância específica (CORMIER; ANDREAS; ZHANG, 2011; FOELSKE et al., 2006; WEN; RUAN; ZHOU, 2009). O tamanho de partícula de RuO₂ é outro fator importante para o desempenho eletroquímico. Partículas de tamanho pequeno têm curta difusão e vias de transporte de íons eletrolíticos, bem como áreas específicas altas por causa da utilização de materiais eletroativos. Diante de todas essas vantagens, o RuO₂ não é adequado para aplicação econômica dos supercapacitores devido à alta toxicidade e alto custo, estudos de desempenho eletroquímico de outros óxidos metálicos, menos tóxicos e econômicos, são os principais alvos de pesquisas (LIU et al., 2013; MÁCA; SEDLA, 2018).

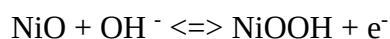
2.5.3.2 Óxido de manganês (MnO)

Os óxidos de manganês (MnO_x) também são usados como materiais de eletrodos pseudocapacitivos devido ao seu baixo custo, abundância natural e compatibilidade com o meio ambiente (MÁCA; SEDLA, 2018). O MnO₂ tem sido explorado como um dos materiais de eletrodos para SCs pois apresenta alta capacitância específica teórica de 1370 Fg⁻¹ e uma grande janela de potencial em comparação com a maioria dos outros óxidos metálicos. Com diversas estruturas cristalinas, o MnO₂ é capaz de formar diferentes tipos de alótropos resultantes de diferentes arranjos espaciais de octaedros de MnO₆ (CHEN et al., 2012). Além disso, o MnO₂ possui vários estados de valência variando de +2 a +7, o que permite a transição eletrônica entre seus estados de oxidação. Song et al. relataram um filme de óxido de manganês que exibiu performances com alta capacidade específica de 2530 Fg⁻¹ (SONG et al., 2012). Em geral, soluções aquosas neutras baseadas em Li⁺, Na⁺, K⁺ são usadas como eletrólito para PCs baseados em MnO₂ devido à sua instabilidade em meios ácidos e básicos fortes (CHEM et al., 2012a). O mecanismo de armazenamento de energia

pseudocapacitiva nesse material está associado principalmente a transições redox reversíveis envolvendo a troca de prótons e/ou cátions com o eletrólito e a transição entre diferentes estados de oxidação (TOUPIN; BROUSSE; BE, 2004). Com base nisso, existem dois mecanismos recomendados para explicar o comportamento do armazenamento de carga. O primeiro mostra a inserção de cátions eletrolíticos na massa do eletrodo. Os cátions de eletrólitos irão incorporar a rede cristalina do MnO_2 , portanto, o processo de dilatação de rede induz mudanças no estado de valência. O segundo é baseado na adsorção da superfície de cátions eletrolíticos no eletrodo MnO_2 . Ambos os mecanismos envolvem uma reação redox entre os estados de oxidação +4 e +3 do Mn. No entanto, suas aplicações potenciais adicionais são principalmente prejudicadas pela baixa área de superfície e intrinsecamente baixa condutividade elétrica (10^{-5} a 10^{-6} S/cm) (LI et al., 2011).

2.5.3.3 Óxido de níquel (NiO) e compostos Ni/NiO

O óxido de níquel (NiO) tem sido amplamente investigado como um candidato promissor para aplicações de armazenamento de energia devido à sua estabilidade química e térmica, de baixo custo e favorável ao meio ambiente. Quando os materiais à base de NiO são investigados por curvas CV, um par de picos catódicos e anódicos é revelado devido ao processo redox reverso entre NiO e NiOOH da seguinte forma (LIU et al., 2013):



A oxidação de Ni^{2+} em NiOOH, através da perda de um elétron, resulta nas reações supercapacitivas, pois o NiO se combinará com o OH^- do eletrólito alcalino para produzir $\text{Ni}(\text{OH})_2$ liberando um elétron da reação. Como mencionado nesse trabalho, como em materiais de pseudocapacitância, os processos Faradaicos ocorrem apenas na superfície e próximo à superfície do NiO, por isso as propriedades de superfície incluindo morfologia, área de superfície e distribuição de tamanho de poro desempenham um papel vital nos processos de armazenamento de carga.

O comportamento pseudocapacitivo do NiO depende da morfologia dos materiais eletroativos. Estudos mostraram que uma estrutura porosa dimensional foi considerada uma das morfologias mais eficientes para melhorar a sua pseudocapacitância (LI XIAOWEI, XIONG SHENGLIN, LI JINGFA, 2012). Folhas de

NiO ou nanoflakes foram obtidas ao serem sintetizados em um substrato de carbono flexível para adquirir nanoestruturas ocas hierárquicas com a vantagem de modo que o transportar de íons e elétrons sejam realizados em espaços curtos (LUAN et al., 2013).

Apesar do grande progresso, a capacitância ainda está muito abaixo do valor satisfatório. A alta resistividade do NiO e grande mudança de volume durante os processos de ciclagem dificultam o desenvolvimento. Portanto, a maioria dos estudos foi desenvolvida com o objetivo de melhorar o desempenho pseudocapacitivo, fabricando NiO combinando com materiais de carbono e integrando com outros óxidos metálicos. A superioridade do composto de NiO/carbono pode concluir que a inclusão de materiais de carbono pode melhorar a condutividade elétrica, a dispersibilidade do NiO e a integridade estrutural (CHEM, 2012; CHEM et al., 2012; WU MAO-SUNG, 2014). Os compósitos NiO/óxidos metálicos têm sido explorados como material ativo, onde os óxidos metálicos com alta condutividade elétrica (ex. TiO₂) foram introduzidos para preparar compostos binários para melhorar o desempenho eletroquímico. Por exemplo, Huang et al. relataram eletrodo de matriz de CNTs de NiO/TiO₂ usando um método fácil de anodização (ZHANG et al., 2013).

Eletrodos híbridos incorporando óxido de níquel e metais selecionados mostraram melhor desempenho na condutividade eletrônica dos materiais do eletrodo. Lu et al. fabricaram conchas de NiO em torno dos pellets de nanopartículas de Ni por recozimento térmico (LU et al., 2011). O compósito possuía não apenas alto valor de Cs de 910 Fg⁻¹, mas também densidade de potência muito maior de até 28,6 Ag⁻¹ (equivalente a 10 kW kg⁻¹ de densidade de potência). Hasan et al. sintetizaram matrizes coaxiais de nanofios de NiO/Ni através da deposição eletroquímica direta de Ni dentro de modelo de alumina nanoporosa (HASAN; JAMAL; RAZEED, 2012). E quase ao mesmo tempo, Kim et al. fabricou matrizes de nanofios Ni/NiO alinhadas em um substrato de vidro por via deposição eletroquímica usando modelos de óxido de alumina porosa (KIM et al., 2012). Embora as matrizes coaxiais de nanofios de NiO/Ni apresentassem valores Cs relativamente baixos, eles exibiam um bom desempenho de ciclo e capacidade de taxa. Vários métodos químicos têm sido empregados para sintetizar nanoestruturas de NiO. A seguir serão discutidos os métodos de obtenção de nanopartículas usados nesse trabalho.

2.5.4 Sol-gel

O método Sol-gel é o processo de múltiplas etapas envolvendo processos químicos e físicos associados à hidrólise, polimerização, gelificação, condensação, secagem e densificação. O nome sol-gel deriva do fato de que micro partículas ou moléculas em uma solução se aglomeram e sob condições controladas, em última análise, se ligam para formar uma rede coerente (gel) (XIA et al., 2014). A versatilidade do método sol-gel deve-se à mistura de substâncias químicas de partida (precursores) na forma de solução a uma temperatura muito mais baixa, o que permite um bom controle de vários componentes a nível atômico (HENCH; WEST, 1990). Para obter produtos de alta pureza, o método sol-gel de boa homogeneidade e pureza de fase é bem conhecido porque é fácil e barato. O controle sobre a estequiometria do produto resultante é uma vantagem deste método. Para atingir estruturas adequadas com notável desempenho eletroquímico, os surfactantes, solventes, tempo de reação e temperatura são os principais fatores deste método.

Em 2006, Cheng et.al (CHENG; CAO; YANG, 2006) prepararam xerogéis NiOx pelo método sol-gel seguido de tratamento térmico sob pressão ambiente. Uma capacitância específica máxima de 696 F.g^{-1} foi obtida em uma densidade de corrente de $2,0 \text{ mAcm}^{-2}$ para os xerogéis de NiOx tratados termicamente a 250° C , o que é atribuído à alta área superficial e à estrutura mesoporosa estável. Sun-I Kim et al. (KIM et al., 2013) relataram nanoestruturas de NiO com três morfologias distintas (flor, fatia e formas de partícula) foram fabricadas por um método sol-gel e suas propriedades supercapacitivas dependentes da morfologia. Eles mostraram que o NiO com; maior volume de poros; exibiu a maior pseudocapacitância específica.

2.5.5 Combustão

A síntese de combustão é um processo de fabricação particularmente simples, seguro e rápido, em que as principais vantagens são economia de energia e tempo. Este processo rápido e simples pode ser utilizado para a síntese de pós cerâmicos de óxido cristalino homogêneos, de elevada pureza, incluindo pós de níquel ultrafino com uma ampla gama de tamanhos de partículas. A técnica de combustão da solução permite a mistura homogênea em solução aquosa de reagentes em nível molecular, proporcionando controle preciso sobre a estequiometria do produto final (DERAZ,

2012). O sucesso do processo é devido a uma mistura íntima entre os constituintes usando um combustível adequado ou agente complexante (por exemplo, ácido cítrico (PATHAK et al., 2002), ureia (BHADURI; ZHOU; BHADURI, 1996), glicina (TONIOLO et al., 2005), etc.) em um meio aquoso ou não-aquoso e uma reação redox exotérmica entre o combustível e o oxidante (nitratos).

2.5.6 Método citrato

Atualmente, a utilização do Método Pechini dentro da pesquisa em materiais está cada vez mais difundida, pois apresenta boas vantagens como síntese a baixas temperaturas, baixa contaminação e possibilidade de obtenção de pós nanométricos, porém, pode apresentar algumas desvantagens, como o alto custo de alguns reagentes e a formação de pós aglomerados. O processo baseia-se na quelação de cátion metálico de um ácido carboxílico (tal como ácido cítrico). Em muitos casos, toma-se por base a patente de Pechini e utilizam-se variações dela, com o objetivo de baratear o processo, sendo possível incorporar os mais diversos cátions metálicos na rede polimérica, os quais acabam distribuídos homogeneamente (EJEHI et al., 2012; PECHINI, 1967).

2.6 Eletrólito

O eletrólito é o único meio que facilita o movimento de íons entre os eletrodos catódicos e anodos durante o processo de carga / descarga em um capacitor eletroquímico. A difusão do eletrólito na estrutura porosa do eletrodo é um fator importante que afeta o desempenho e, particularmente, a densidade de potência da célula. A molhabilidade do eletrodo poroso pelo eletrólito também afeta a capacitância e a alta taxa de exigibilidade da célula, uma vez que a umidade incompleta leva a um aumento na resistência de contato do eletrólito-eletrólito, prejudicando a alta carga e descarga (NATHANIEL, 2016). Portanto, o tipo de eletrólito adotado de acordo com as características superficiais do eletrodo de carbono como discutido acima é um fator chave que afeta o desempenho geral da célula e, portanto, uma melhor compreensão do efeito combinado desses parâmetros é crucial ao projetar materiais para aplicações de CE.

Um eletrólito ideal deve ter propriedades como ampla janela de potencial, baixa resistividade, baixa viscosidade, não-inflamabilidade, alta estabilidade

eletroquímica. Apesar da enorme pesquisa realizada sobre a síntese de materiais de eletrodos e melhoria de sua funcionalidade para armazenamento de energia elétrica em CEs, os eletrólitos e seus efeitos nas densidades de energia e potência dos capacitores eletroquímicos não são totalmente investigados (MIRZAEIAN et al., 2017).

Os eletrólitos aquosos são principalmente agrupados em soluções ácidas, alcalinas e naturais, sendo os mais utilizados H_2SO_4 , KOH e Na_2SO_4 , respectivamente. Sua voltagem de operação é em torno de 1,23 V significativamente menor que a dos eletrólitos orgânicos ou líquidos iônicos (J QIAO, C ZHONG, Y DENG, W HU, D SUN, X HAN, 2016). Devido às suas propriedades desejadas, como alta condutividade, baixa viscosidade (uma ordem de magnitude menor que a viscosidade dos eletrólitos orgânicos), boa compatibilidade, segurança, disponibilidade e baixo custo, eles são empregados como eletrólitos em CEs para as aplicações que exigem maiores potências de saída. A vantagem adicional associada ao uso de eletrólitos de base aquosa em capacitores eletroquímicos é sua facilidade de aplicação, uma vez que eles não exigem ambientes higroscópicos, como aqueles necessários ao usar eletrólitos líquidos orgânicos ou iônicos. Embora os eletrólitos aquosos baseados mais frequentemente utilizados sejam 1M de H_2SO_4 , 6M de KOH e 1M de Na_2SO_4 , outros eletrólitos como Li_2SO_4 , NaCl e KCl também têm sido amplamente utilizados (GWANG et al., 2013; ZHANG et al., 2016b) e vários estudos foram conduzidos para estender sua tensão de operação até 2 V (RAMASAMY; PALMA; ANDERSON, 2014). Segundo Zhong et al., os eletrólitos aquosos constituem mais de 84% das pesquisas publicadas na literatura sobre os eletrólitos para sistemas de armazenamento de energia eletroquímica (ZHONG et al., 2015).

Estudos foram realizados sobre as condições operacionais e características de desempenho de diferentes eletrólitos aquosos em conjunto com diferentes materiais de eletrodo usados em capacitores eletroquímicos. Foi observado que altas densidades de potência de até 500 kW/kg são atingidas quando se utiliza uma solução 1M de KOH como eletrólito com óxido de grafeno reduzido (RGO) como material eletroativo (ZHANG et al., 2012). Foi discutido também que a baixa viscosidade dos eletrólitos de base aquosa permite que eles difundam facilmente os poros de menos de 1 nm e a presença de grupos funcionais de oxigênio/nitrogênio na superfície do carbono usado como material eletroativo em conjunto com o eletrólito aumenta o desempenho da célula melhorando significativamente os contatos eletrodo/eletrólito (CANDELARIA; CAO, 2015; ZHENG et al., 2010).

2.7 Ligantes

O aglutinante é o componente inativo chave do eletrodo que mantém todos os componentes do eletrodo juntos e pode afetar o desempenho e a segurança da célula do supercapacitor. A escolha do ligante dependerá do material ativo do eletrodo. Os ligantes mais utilizados são os ligantes termoplásticos fluorados, como o politetrafluoretileno (PTFE), o fluoreto de polivinilideno (PVDF). O aglutinante ideal não teria nenhum efeito sobre a porosidade, molhabilidade e condutividade do eletrodo, porém, na prática, o desempenho da célula pode ser afetado pelo tipo e quantidade do aglutinante usado. O aglutinante contribui para a resistência em série equivalente (ESR) da célula, afetando a potência de saída da célula. Ligantes como o PTFE, quando adicionados ao material ativo, resultam na redução da capacitância devido ao aumento da ESR e da hidrofobicidade (TSAY; ZHANG; ZHANG, 2012). De modo a reduzir a resistência em série equivalente em CEs, foram desenvolvidos novos materiais de ligação tais como aglutinantes poliméricos solúveis em água e também técnicas de fabricação excepcionalmente inovadoras para o fabrico de eléctrodos isentos de ligantes (eléctrodos monolíticos) (MCARTHUR et al., 2014; PARK; CHOI, 2010). A molhabilidade do material do eletrodo com o eletrólito depende principalmente da natureza hidrofílica / hidrofóbica do material. Um estudo recente de Paul et al. mostra que a adição de pequena quantidade de polivinilpirrolidona (PVP) em ligante de PTFE e mistura de dois materiais de ligação resulta na redução da hidrofobicidade do eléctrodo e aumenta significativamente a sua molhabilidade em relação aos eletrólitos aquosos. É mostrado que as medidas do ângulo de contato dos eletrodos preparados com ligante de PTFE somente (sem PVP) em eletrólito aquoso tem um ângulo de 151°, com natureza super-hidrofóbica. A adição de 3% PVP diminuiu drasticamente o ângulo de contato para 22° indicando a alta molhabilidade do material do eletrodo com o eletrólito (PAUL et al., 2012).

Ligantes baseados em PVDF, como Kynar Flex, estão comercialmente em uso para a preparação de eletrodos para uma variedade de tecnologias de armazenamento de energia. Eles exigem solventes orgânicos para a fabricação de eletrodos. Ligantes como a carboximetilcelulose de sódio (CMC) que são miscíveis com água em todas as temperaturas têm alta estabilidade química e térmica com menos preocupações ambientais. Tem sido demonstrado que o desempenho dos eletrodos baseados em CMC é comparável com o dos eletrodos baseados em ligantes de PVDF em vários tipos de

eletrólitos, tanto em termos de capacitância quanto na estabilidade do ciclo (KRAUSE et al., 2011; KRAUSE; BALDUCCI, 2011).

Uma pesquisa recente foi também dedicada a materiais de eletrodos livres de ligantes para eliminar o impacto de materiais de ligação em resistência de série equivalente (ESR), área de superfície específica (SSA) e propriedades interfaciais (PAZHAMALAI; KRISHNAMOORTHY; KIM, 2016; SHAHROKHIAN; MOHAMMADI; ASADIAN, 2016; ZHANG et al., 2016).

3- Materiais e Métodos

Nesse trabalho foram produzidos eletrodos eletroquímicos baseados em nanopartículas de óxido de níquel (NiO) depositados sobre espuma de níquel. As estruturas obtidas das nanopartículas e dos eletrodos foram analisadas através da Difractometria de raios-x (DRX), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Voltametria Cíclica (CV), Carga-descarga Galvanostática (GCD) e Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS).

3.1 Materiais

A Tabela 1 apresenta os materiais utilizados para a obtenção dos pós de ferritas.

Tabela 1: Reagentes utilizados na síntese do óxido de níquel.

Reagente Químico	Fórmula Química	Pureza	Fornecedor
Nitrato de níquel hexahidratado	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	99%	Merck
Ácido cítrico	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$	99%	Sigma-Aldrich
Uréia	$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$	-	Synth

3.2 Obtenção do óxido de níquel

Amostras de óxido de níquel (NiO) em pó foram sintetizadas por quatro diferentes métodos: citrato, calcinação de nitrato, combustão e sol-gel protéico.

3.2.1 Método de citrato

A síntese de citrato começou pela dissolução de 5 g de nitrato de níquel hexaidratado [$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Sigma-Aldrich, 99%] em água destilada (50 ml) até a sua completa dissolução à temperatura compreendida na faixa de 50-60 °C sob constante agitação. Após a completa dissolução do nitrato de níquel foi adicionado 3 g

de ácido cítrico [$C_6H_8O_7 \cdot H_2O$, Sigma-Aldrich, 99%]. A solução resultante foi agitada a 80-90 °C durante 2 h para permitir a formação de quelatos de Ni. Após, a solução formada foi posta à secagem em mufla a 350 °C por um período de uma hora com uma taxa de aquecimento de 1 °C por minuto. Ao fim do processo de secagem, o pó precursor foi macerado e em seguida posto para calcinar a temperatura de 500 °C por um período de 2 horas com taxa de aquecimento de 10 °C por minuto.

3.2.2 Método de calcinação com nitrato

Para o método de calcinação com nitrato, 3 g de nitrato de níquel hexaidratado [$Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, Sigma-Aldrich, 99%] foi dissolvido em água destilada (50 ml) e a temperatura foi mantida entre 70-80 °C. Após a completa dissolução do nitrato na água, a solução foi levada a mufla a 350 °C por um período de uma hora com uma taxa de aquecimento de 1 °C por minuto. Ao fim do processo de secagem, o pó precursor foi macerado e em seguida posto para calcinar a temperatura de 500 °C por um período de 2 horas com taxa de aquecimento de 10 °C por minuto.

3.2.3 Método de combustão

Para o método de combustão quantidades iguais de nitrato de níquel (3 g) e de uréia (3 g) foram misturadas com água destilada (50 ml) sob agitação constante a uma temperatura entre 60-80 °C. A solução foram misturadas em um cadinho de sílica vítrea e submetidas ao aquecimento direto em placa quente à temperatura de aproximadamente 350 °C até a auto-ignição ocorrer (combustão). Em seguida o pó foi transferido para uma mufla pré-aquecida a 500 °C, na qual permaneceu por 3 minutos para a eliminação de voláteis (oriundos da decomposição da uréia e nitratos) que ainda poderiam estar presentes.

3.2.4 Método sol-gel

A síntese do óxido de níquel foi feita pelo método sol gel utilizando a gelatina (Farmafórmula, Brasil) como agente polimerizante. Inicialmente 2 g de gelatina foi dissolvida em água destilada (50 ml) aquecida à temperatura compreendida na faixa de

60-80 °C sob constante agitação. Após a completa dissolução da gelatina, o nitrato de níquel foi adicionado à solução precursora ainda sob agitação constante por tempo aproximado de 20 minutos para total dissolução e com elevação da temperatura para 90 °C para eliminação da água e consequente formação do gel. Após, o gel formado foi posto à secagem em mufla a 350 °C por um período de uma hora com uma taxa de aquecimento de 1 °C por minuto. Ao fim do processo de secagem, o pó precursor foi macerado e em seguida posto para calcinar a temperatura de 500 °C por um período de 2 horas com taxa de aquecimento de 10 °C por minuto.

3.3 Preparações dos Eletrodos de Trabalho

Uma tinta foi produzida com o material ativo de óxido de níquel obtido pelos métodos citados acima com a adição de politetrafluoroetileno (PTFE), carvão ativado e álcool isopropílico e misturadas num sonificador por 8 min, com a seguinte proporção (80/10/10 % de NiO/carbono ativado/PTFE). O líquido obtido foi então depositado sobre uma espuma de níquel com o auxílio de uma pipeta obtendo assim um filme uniforme, que foi seco a 100 °C por 12 horas em uma estufa a vácuo para evaporação do álcool. O peso de depósito do NiO foi determinado com precisão calculando a diferença de peso entre a espuma de Ni revestida com o material ativo após o processo hidrotérmico e a espuma de Ni antes do processo hidrotérmico e retirada 80% da massa restante, obtendo-se o peso ideal do material ativo do óxido de níquel. A geometria do eletrodo preparado é apresentada na Figura 6.

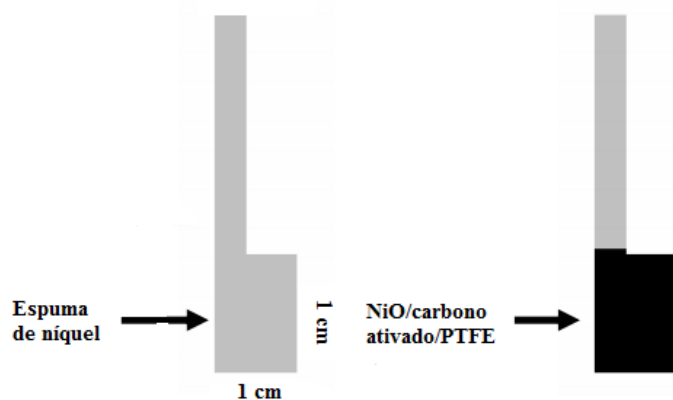


Figura 6: Esquema de deposição de NiO/carbono ativado/PTFE na espuma de níquel.

3.4 Caracterização dos Pós

Os pós calcinados foram caracterizados por Difratometria de Raio X (DRX) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

3.4.1. Difratometria de raios X (DRX)

As análises de difratometria de raios X foram conduzidas à temperatura ambiente em um difratômetro XRD-7000 da Shimadzu. Os parâmetros utilizados foram: varredura angular 2θ entre 20° e 80° , passo de $0,02^\circ$ e tempo de contagem de 2s por passo usando radiação monocromática $K\alpha$ do Cobre ($\lambda = 1.5418\text{\AA}$) obtida com 40 kV e corrente de filamento de 40 mA. Para tratamento dos resultados obtidos, foi realizado um refinamento através do método Rietveld, que é baseado na comparação do padrão de difração de raios X observado, com um padrão calculado dos dados de estruturas (parâmetros cristalográficos) das fases existentes. Os padrões de difração obtidos foram comparados com os dados das fichas JCPDS (*Joint Commitee on Powder Diffraction Standards*) contidas na base de dados do ICDD (*International Center for diffraction Data*) versão 2003, permitido, assim, a correta identificação das fases cristalinas formadas. Neste trabalho, o refinamento Rietveld dos dados de difração foi feito usando o software MAUD.

3.4.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A caracterização morfológica de pós calcinados foi realizada por microscopia eletrônica de varredura (MEV). Os pós foram metalizados com ouro e as imagens foram geradas com tensão de 15 kV em um equipamento da marca Zeiss (modelo LEO 1430).

3.5 Caracterização Eletroquímica

Para as análises eletroquímicas foram realizados os ensaios de Voltametria cíclica (CV), Carga-descarga Galvanostática (GCD) e Espectroscopia de Impedância

Eletroquímica (EIE). A figura 7 ilustra a célula eletroquímica onde serão realizados os ensaios citados.

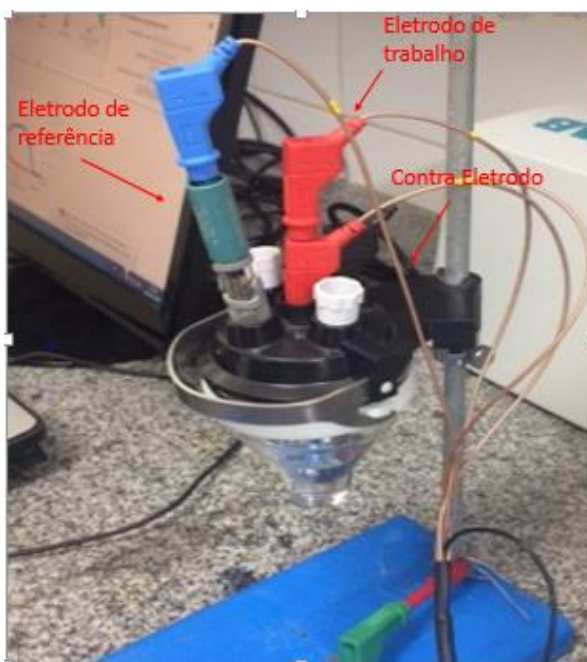


Figura 7: Célula eletroquímica montada com os eletrodos de trabalho, referência e contra-eletrodo.

3.5.1 Voltametria Cíclica

A voltametria cíclica é uma técnica eletroanalítica que se baseia nos fenômenos que ocorrem na interface entre a superfície do eletrodo de trabalho e a camada fina de solução adjacente a essa superfície. Essa técnica é classificada como dinâmica, pois a célula eletroquímica é operada na presença de corrente elétrica ($i > 0$) que, por sua vez, é medida em função da aplicação controlada de um potencial. Assim, nessa técnica, as informações sobre o material são obtidas por meio da medição da magnitude da corrente elétrica que surge no eletrodo de trabalho (WE) ao se aplicar um potencial entre um ET e um eletrodo de referência (RE). O parâmetro ajustado é o potencial (E) e o parâmetro medido é a corrente resultante (i). O registro da corrente em função do potencial é denominado voltamograma e, a magnitude da corrente obtida pela transferência de elétrons durante um processo de oxidação-redução, pode ser relacionada com a quantidade de material na interface eletrodo/solução.

Um eletrodo atrai predominantemente espécies carregadas positivamente ou negativamente, que podem ou não reagir na sua superfície. Espécies neutras também

interagem com o eletrodo via adsorção. Logo, a reação eletródica é composta por uma série de etapas e para se descrever qualquer processo eletródico deve ser considerado primeiro, o transporte das espécies até a superfície do eletrodo e segundo, a reação que ocorre no eletrodo. A transferência de carga e, conseqüentemente, as reações eletródicas (processos de oxidação e redução) ocorrem na interface eletrodo/solução gerando corrente elétrica. A corrente total é constituída de duas componentes: a corrente faradáica, relativa à reação de oxiredução da espécie em estudo no eletrodo e a corrente capacitiva, que é a corrente necessária para carregar a dupla-camada elétrica existente na interface eletrodo/solução. Para que seja possível determinar uma análise por voltametria cíclica é necessário que o material em questão seja eletroativo, ou seja, que ele oxide ou reduza em uma região de potencial aplicado na qual a transferência de elétrons seja favorável termodinamicamente e cineticamente, criando-se um fluxo de elétrons. A corrente elétrica surge quando o potencial aplicado atinge um valor em que a reação de oxiredução ocorre.

A corrente obtida na curva voltamétrica é diretamente proporcional ao número de sítios ativos acessíveis na superfície do eletrodo (MIRZAEIAN et al., 2017). Este fato é o responsável pela larga utilização da voltametria cíclica no estudo das propriedades das baterias e capacitores eletroquímicos, ou seja, a simples obtenção da carga voltamétrica, possibilita identificar o efeito de um dado óxido ou das condições de preparação sobre a quantidade de sítios eletroquimicamente ativos na superfície do eletrodo. O processo de “inserção-ejeção” é limitado pela difusão de prótons ao redor dos cristalitos e/ou ao longo das regiões de contorno de grãos, trincas e poros da estrutura.

Sendo assim, a CV foi usada neste trabalho para caracterizar os processos redox, obter os valores de capacidade de carga armazenada e avaliar a estabilidade em função da ciclagem dos CE preparados. O equipamento utilizado foi um potenciostato/galvanostato AUTOLAB METROHM modelo PGSTAT204 com módulo FRA32 e uma célula eletroquímica composta de três eletrodos: um eletrodo de trabalho, um contra-eletrodo e um eletrodo de referência dispersos em 3M em água desionizada. Em todos os experimentos realizou-se um substrato de espuma níquel (1,0 cm x 1,0 cm) como contra-eletrodo e um eletrodo de Ag/AgCl como eletrodo de referência. A análise CV foi realizada entre 0 e 0,5 V vs. Ag/AgCl, nas taxas de varredura variando de 5 a 100 mV/s. Os parâmetros dos experimentos realizados com esse equipamento são controlados através de um software específico (Nova 2.1.2).

3.5.2 Carga-descarga Galvanostática (GCD)

A ciclabilidade é uma medida da capacidade que uma bateria tem de manter sua capacidade de armazenamento de carga durante ciclos de carga e descarga. Estes ensaios são realizados por cronopotenciometria ou carga-descarga galvanostática, ou seja, aplicando-se uma corrente constante e medindo-se o potencial com o tempo de descarga. Em seguida, a polarização é invertida e mede-se o tempo de carregamento do capacitor. A repetição destes ciclos permite monitorizar a ciclabilidade do material. Nestes ensaios, a corrente passada no tempo até o potencial atingir um valor pré-determinado (dependendo do eletrólito) fornece a quantidade de carga armazenada e, portanto, a capacitância e a densidade de energia podem ser facilmente obtidas.

A informação da cronopotenciometria é de grande valia tendo em vista que fornece o tempo de carga e descarga, cujo uso nas Eq. (7), (8) e (9) fornecem a densidade de potência, energia e a capacidade específica, respectivamente.

Os testes de cronopotenciometria foram realizados nas mesmas condições da VC, usando-se uma janela potencial de 0 a 0,45 V e densidade de corrente variando entre 0,5 a 10 A/g.

3.5.3 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)

As medidas de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica foram realizadas com o módulo PGSTAT204 FRA do potenciostato em soluções aquosas de KOH, na faixa de frequência de 10 mHz a 100 kHz usando uma perturbação senoidal de amplitude 10 mV no potencial aplicado. Nos experimentos realizados foram coletados dados apenas dentro dessa faixa de frequência. Não foram coletados dados referentes aos valores de frequências mais baixas permitidas pelo equipamento (<10 mHz) pois isso iria prolongar demasiadamente o tempo de cada medida. Consequentemente, em alguns gráficos de Bode das amostras analisadas os máximos não são totalmente definidos, mas isto não prejudica as análises.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterização estrutural

A Figura 8 ilustra os difratogramas experimentais, calculados e a diferença entre eles para as amostras obtidas pelos diferentes métodos de sínteses. Os padrões de difração mostraram que para os métodos de citrato, combustão e nitrato os picos de difração são característicos da fase pura do NiO (Fm-3m, arquivo JCPDS nº 78-0643). Os picos localizados em $2\theta = 37,34^\circ$, $43,38^\circ$, $62,94^\circ$, $75,42^\circ$ e $78,98^\circ$ estão associados aos planos (111), (200), (220), (311) e (222) respectivamente. Os padrões de NiO são indexados como pertencentes à estrutura cúbica do tipo cloreto de sódio (JUMA; MATIBINI, 2017). No entanto, o material obtido pelo método sol-gel proteico exibe uma fase adicional de Ni (Fm-3m, arquivo de cartão JCPDS nº 04-0850), com picos localizados em $2\theta = 44,75^\circ$, $52,01^\circ$ e $76,25^\circ$ correspondentes aos planos (111), (200) e (220) respectivamente, sugerindo que o método sol-gel protéico usando gelatina é uma rota química promissora para obter compósitos Ni/NiO. Durante a etapa de calcinação ocorre a decomposição do material precursor. Esta decomposição produz uma atmosfera rica em CO/CO₂. Essa atmosfera promove a redução do sal metálico, resultando em nanopartículas de Ni. Essa atmosfera pode prevenir a oxidação do Ni em tempos de calcinação menores que 1 h. Para tratamentos de calcinação maiores que 1 h, as nanopartículas de Ni começam a oxidar e formam nanopartículas de Ni/NiO. Além disso, estudos mostraram que quando a temperatura é aumentada até 600 °C e o tempo de tratamento térmico diminuído para 15 minutos, o níquel é oxidado formando o composto Ni/NiO. Claramente, a formação de nanopartículas de Ni e Ni/NiO e suas características estruturais são fortemente dependentes dos parâmetros de calcinação, como temperatura, atmosfera e tempo (GARCÍA-CERDA et al., 2011).

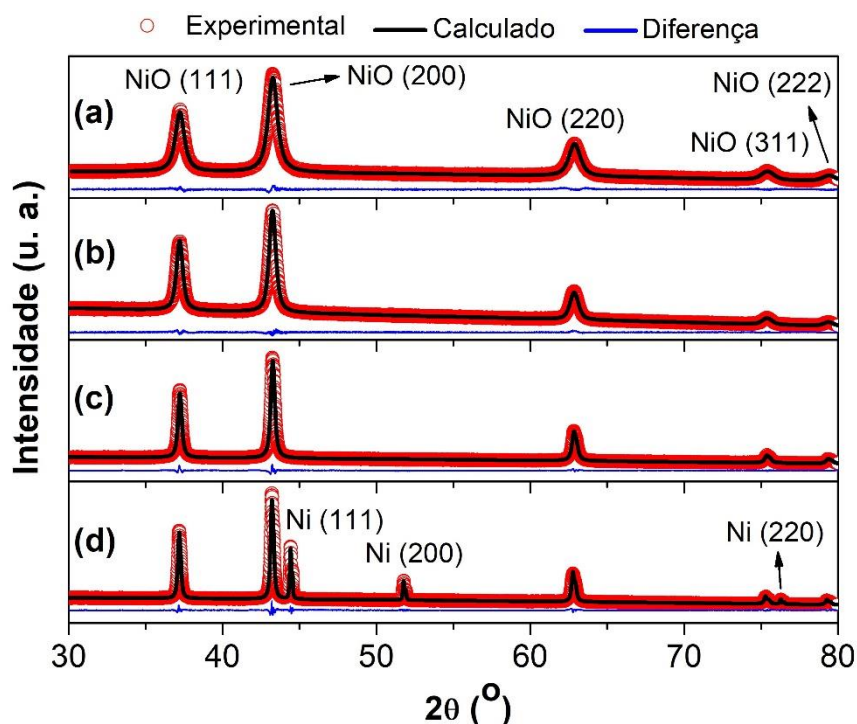


Figura 8: Padrões de DRX refinados das amostras sintetizadas por a) Método de combustão, (b) Método de Citrato, (c) Calcinação de nitratos e (d) Método sol-gel proteico

Os dados de refinamento Rietveld dos padrões de difração obtidos pelos métodos de síntese. Os arquivos de informação cristalográfica (CIF) números ICSD 64989 e ICSD 061544 (TANGCHAROEN; KLYSUBUN; KONGMARK, 2018) foram usados para refinar os componentes Ni e NiO, respectivamente. Os resultados dos refinamentos são mostrados na Tabela 2.

Tabela 2: Parâmetros de rede (a em Å), tamanhos de cristalito (DRX em nm) e índices de refinamento para as composições obtidas pelos diferentes métodos de síntese. Valores entre parênteses indicam o percentual em massa de cada fase.

Amostra	Fase de NiO		Fase de Ni		R_{wp} (%)	R_{exp} (%)	Sig
	a (Å)	(%)	(Å)	(%)			
		D_{XRD} (nm)		D_{XRD} (nm)			
Combustão	4.17	18.17 (100)	-	-	1.34	0.90	1.47
Citrato	4.18	31.09 (100)	-	-	1.56	1.20	1.29
Nitrato	4.17	55.16 (100)	-	-	1.78	0.90	1.96
Sol-gel	4.18	108.57 (81.8)	3.52	196.48 (18.2)	3.25	1.04	3.12

De acordo com a Tabela 2, a qualidade dos refinamentos Rietveld foi monitorada pelos valores de Sig ($\text{Sig} = R_{\text{wp}} / R_{\text{exp}}$). Neste trabalho, este indicador de qualidade apresentou valores entre 1.29 e 3.12; considerados ótimos. Apesar de não haver diferença substancial nos parâmetros de rede da fase cúbica de NiO, independentemente do método de síntese, que está de acordo com os relatados anteriormente (GHOSH et al., 2006), os tamanhos de cristalito (D_{XRD}) da fase NiO variaram de 18 a 108 nm, com o menor tamanho relacionado àquela amostra preparada pelo método de combustão (18 nm).

4.2 Caracterização morfológica

A morfologia das nanopartículas sintetizadas foi analisada por MEV e as micrografias são apresentadas nas figuras abaixo. A Figura 9 (a) ilustra a morfologia de nanopartículas de NiO obtida pelo método de combustão. A partir dessa imagem ampliada, notamos que as partículas são altamente aglomeradas. A Figura 10 (b), apresenta a distribuição média do tamanho de partícula de acordo com a distribuição lognormal e permite estimar um tamanho médio de partícula de ~ 25 nm. Estudos anteriores mostraram a mesma rota de combustão para síntese de nanopartículas de óxido de níquel usando ureia como combustível e tamanhos de partículas na faixa de $19,5 \pm 22,4$ nm (BALAMURUGAN; LINDA PHILIP; VIDYA, 2016). A Figura 9 (c), ilustra a morfologia de nanopartículas de NiO obtida pelo método de citrato. A partir da micrografia, notamos que as partículas são menos aglomeradas que as obtidas por combustão. De acordo com o histograma, Figura 10 (d), o tamanho médio das partículas é de ~ 34 nm (DURAISAMY et al., 2016). A Figura 9 (e), ilustra a morfologia das nanopartículas obtidas pelo método de calcinação de nitrato. A imagem nos mostra que este material apresenta uma larga variação de tamanho de partícula, com algumas maiores que 100 nm. Nela, as partículas maiores apresentam formatos octaédricos enquanto as partículas menores apresentam-se de forma aglomerada. Na Figura 10 (f), a distribuição média do tamanho de partícula é estimado em torno de ~ 69 nm (JEGATHA CHRISTY; UMADEVI, 2013). A morfologia da superfície e a distribuição de tamanho de partícula dos pós obtidos pelo método sol-gel protéico são mostradas nas Figuras 9 (g) e Figura 10 (h) abaixo. A Figura 9 permite observar partículas com formato esférico irregular, algumas com dimensões maiores que 500 nm, e regiões com aglomeração de nanopartículas. Com base nos resultados de refinamento Rietveld, as

partículas maiores são Ni e as menores (nano) são NiO. Obteve-se um tamanho médio de partícula de ~ 215 nm a partir da distribuição de tamanho de partículas ajustadas com a distribuição log-normal, mostrado na Figura 10 (f) (TANGCHAROEN; KLYSUBUN; KONGMARK, 2018). Como pode ser observado, os resultados de tamanho de partícula obtidos por análise de imagem estão de acordo com os valores de tamanho de cristalito obtidos por refinamento Rietveld dos dados de difração.

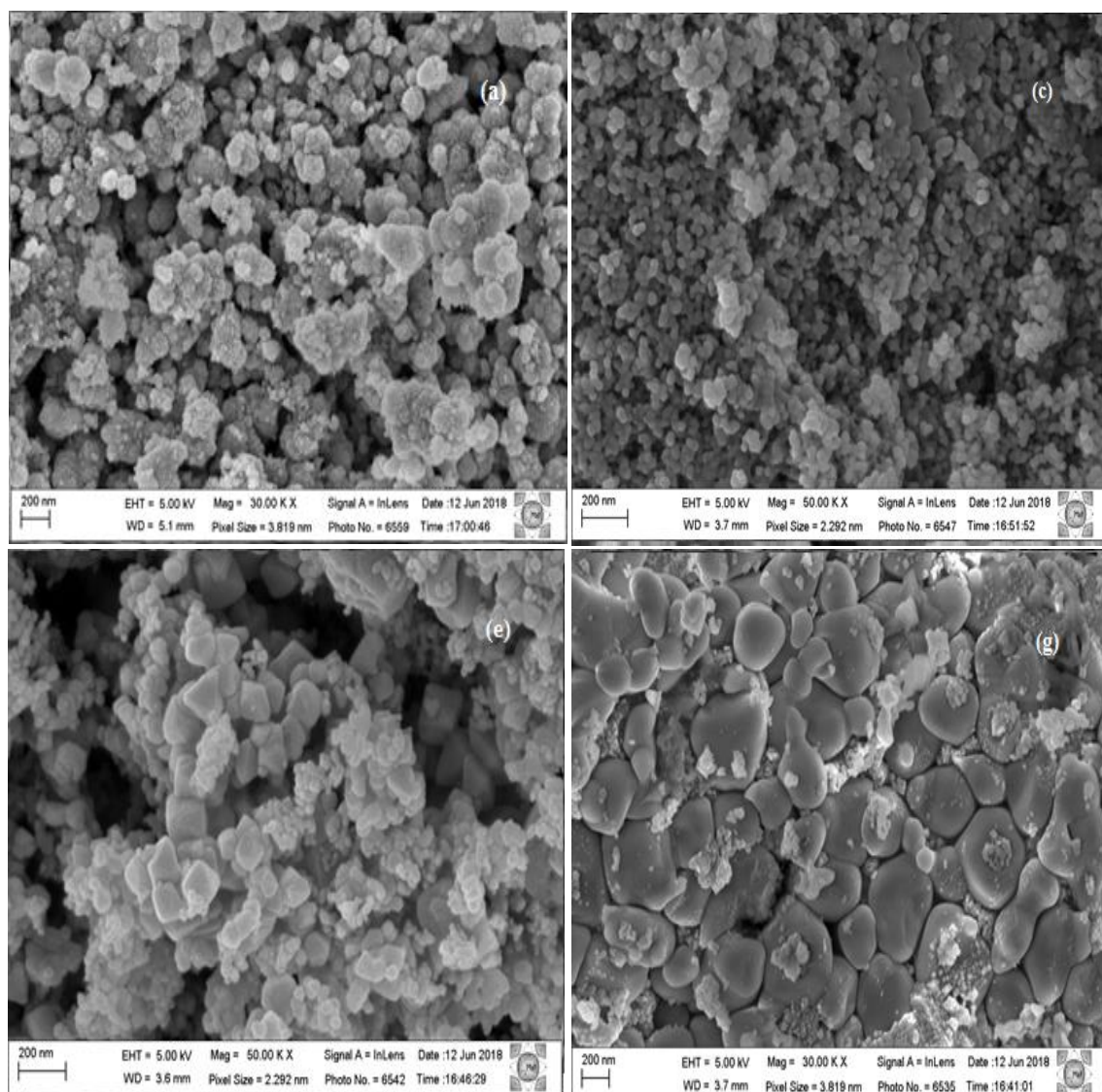


Figura 9: Imagens de MEV de nanopartículas de NiO obtida pelos métodos de (a) combustão, (c) citrato, (e) nitrato e (g) gelatina.

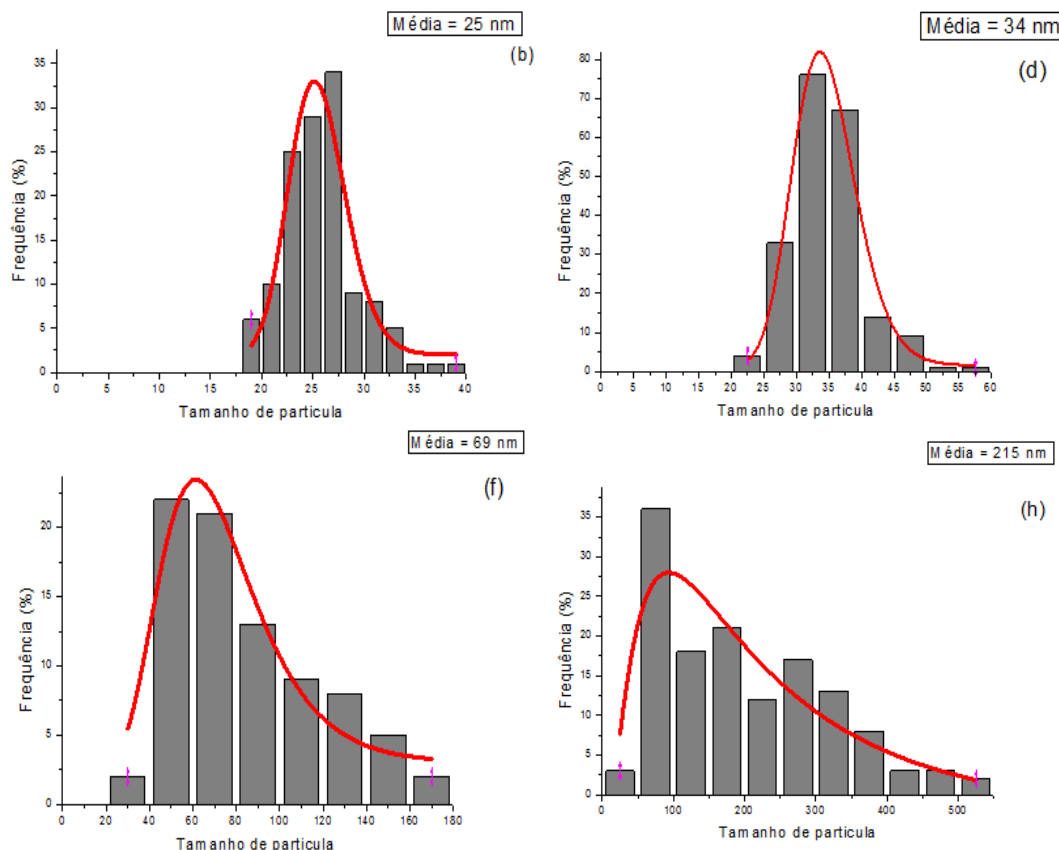
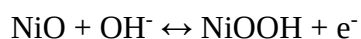


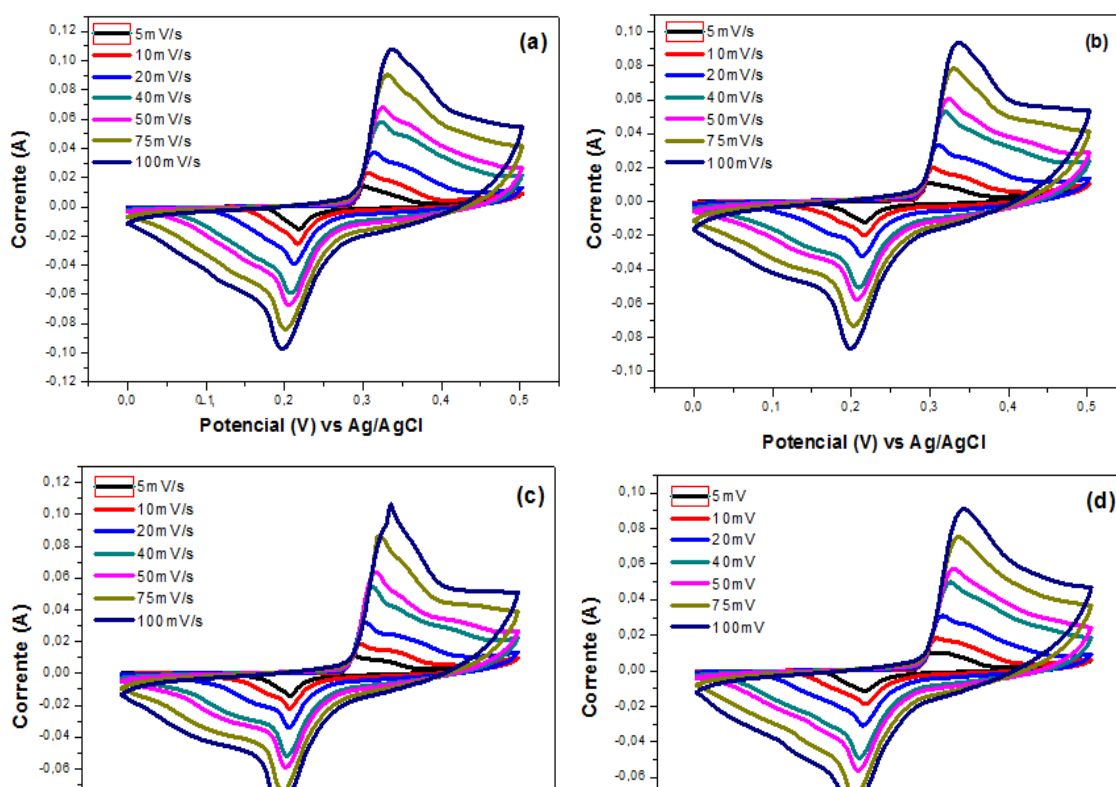
Figura 10: histograma revelando a distribuição lognormal do tamanho de partícula para o método de (b) combustão, (d) citrato, (h) nitrato e (f) gelatina.

4.3 Caracterização eletroquímica

O desempenho eletroquímico das nanopartículas de NiO obtidos pelos diferentes métodos de síntese foi primeiramente investigado por testes de voltametria cíclica (CV). A Figura 10 a-d mostra as curvas de CV obtidos pelos métodos de combustão, citrato, calcinação de nitrato e sol-gel em diferentes taxas de varredura de 5, 10, 20, 40, 50, 75 e 100 mV/s, respectivamente. As respostas típicas de CV, mostram picos oxidativos e redutivos claramente separados, sendo característicos do comportamento de materiais do tipo bateria (BRUCE DUNN, PATRICE SIMON, 2014). Os picos redox bem definidos podem ser observados para todas as amostras, dentro da janela de potencial medida, indicando que o comportamento tipo bateria pode ser atribuído a reações redox Faradáicas rápidas e reversíveis dos pares de conversão entre NiO (Ni^{2+}) e NiOOH (Ni^{3+}). Este processo pode ser explicado pela seguinte reação reversível:



Os picos anódicos (oxidação) podem ser vistos entre 0,31-0,35 V, e os picos catódicos (redução) em 0,20-0,23 V para Ni e o Ni/NiO. De acordo com os gráficos de CV, à medida que a taxa de varredura aumenta, o pico catódico muda para potenciais negativos enquanto o pico anódico muda para potenciais positivos, o que é atribuído devido ao efeito de polarização do eletrodo. As correntes de pico anódico e catódico das curvas CV crescem com a taxa de varredura crescente e a largura das curvas permanece inalterada ao longo de todo o intervalo da taxa de varredura, revelando uma boa reversibilidade cinética dos íons OH^- , melhor transporte de massa e rápidas taxas de transporte eletrônico / iônico. Isso demonstra uma boa estabilidade do eletrólito alcalino com o material do eletrodo para a aplicação da bateria. Estudos anteriores mostraram que a espuma de níquel usada nesse trabalho possui uma interferência insignificante nos valores de CV, em comparação com o material ativo, a área sob a curva CV da espuma de Ni é muito pequena, o que mostra que sua contribuição para a capacidade específica é insignificante (ARAÚJO et al., 2018). As capacidades específicas de cada síntese foram então calculadas a partir de seus dados voltamétricos nas diferentes taxas de varredura usadas, como mostrado na Fig. 10e. É possível observar que as capacidades específicas aumentam com a taxa de varredura decrescente porque as maiores frações de OH^- envolvidas nas reações redox de superfície reversível têm condições mais favoráveis para acessar as partículas de NiO. Em uma baixa taxa de varredura, há mais tempo para a difusão de íons através dos materiais do eletrodo. À medida que a taxa de varredura aumenta, a difusão de íons se torna limitada, resultando em uma capacidade menos difusiva (FORGHANI; DONNE, 2018).



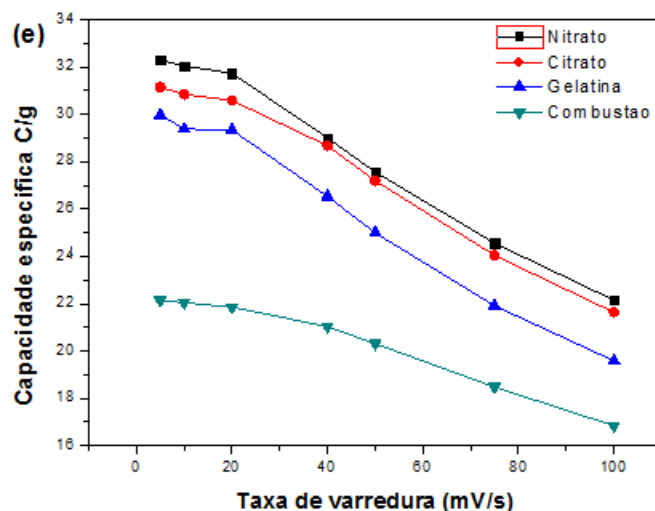


Figura 11: (a – d) Curvas de voltametria cíclica de eletrodos à base de NiO obtidos pelos métodos de combustão, citrato, calcinação de nitrato e sol-gel em diferentes taxas de varredura de 5, 10, 20, 40, 50, 75 e 100 mV/s, respectivamente. (e) Capacidades específicas.

A Tabela 3 apresenta os valores de capacidade específica, em função da taxa de varredura, para os eletrodos feitos com pós obtidos pelos diferentes métodos de síntese. Como pode ser observado, o método de calcinação de nitratos foi o que apresentou os maiores valores de capacidade específica.

Tabela 3: Valores de capacidade específica calculados a partir das curvas de voltametria cíclica.

Taxa de varredura	Capacidade específica por CV (C/g)			
	Nitrato	Citrato	Gelatina	Combustão
5 mV/s	32,29	31,15	29,97	22,13
10 mV/s	32,05	30,84	29,38	22,05
20 mV/s	31,73	30,59	29,34	21,85
40 mV/s	29,00	28,67	26,53	21,04
50 mV/s	27,56	27,19	24,99	20,31
75 mV/s	24,56	24,04	21,92	18,48
100 mV/s	22,15	21,64	19,59	16,85

Os dados de CV para os eletrodos obtidos pelos diferentes métodos de síntese em diferentes taxas de varredura, vistos na figura acima, foram usados para entender a

contribuição dos processos controlados por difusão. As parcelas de varredura anódica e catódica são quase lineares, para as quatro rotas de síntese, com o coeficiente de determinação na faixa de 99% (Figura 11 a, b). As inclinações ($b = i_p/v^{1/2}$, onde b é a inclinação, i_p é a corrente de pico e v é a taxa de varredura) dos eletrodos, de acordo com as equações da reta estão apresentadas na figura. Para os eletrodos obtidos pelos métodos de combustão, gelatina, citrato e calcinação de nitrato são 0,35, 0,33, 0,33 e 0,39 para correntes anódicas e -0,25, -0,29, -0,30 e -0,30 para correntes catódicas, respectivamente, o que determinam taxas de difusão com reações redox de superfície que ocorrem em processos de armazenamento de carga (KUMAR et al., 2018). Portanto, as taxas de reações anódicas/catódicas na superfície do eletrodo feito com material obtido pelo método de calcinação de nitrato são muito mais rápidas do que as reações químicas que ocorrem nos eletrodos obtidos pelo método de combustão. As reações Faradáicas são fortemente dependentes da concentração de defeitos superficiais que serão posteriormente analisados por XPS.

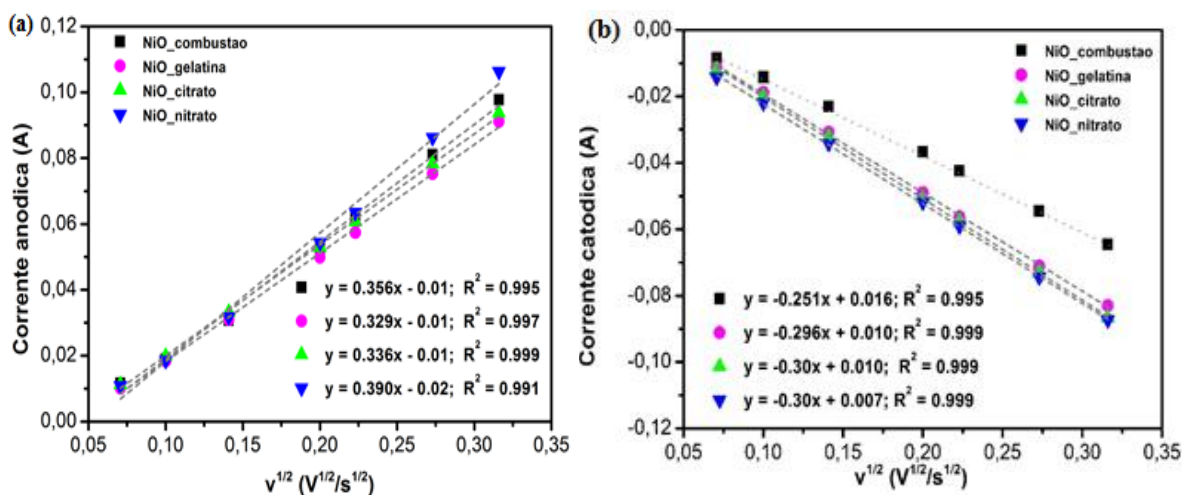


Figura 12: Parcelas de i_p versus $v^{1/2}$ usadas para calcular os declives para as varreduras (a) anódica e (b) catódica, com taxas de varredura variando de 5 a 100 mV s⁻¹.

As curvas de carga-descarga galvanostática com densidades de corrente variando entre 0,5-10 A/g, dentro da faixa de potencial de 0-0,45 V vs. Ag/AgCl obtidas para eletrodos feitos com os diferentes pós são ilustradas na Figura 12 (a-d). De acordo com as curvas, independentemente da densidade de corrente aplicada, a etapa de carregamento mostra dois estágios: um primeiro estágio linear que corresponde à oxidação do NiO e um segundo estágio corresponde ao próprio processo de carregamento de cargas. A curva de descarga (claramente não linear) indica patamares

de potenciais relacionados a reações Faradáticas, confirmando um comportamento tipo bateria (*battery-like*) (GOGOTSI; PENNER, 2018). Além disso, pode-se obviamente observar nas figuras que ocorre uma queda repentina de potencial (queda de IR) no início da descarga. Esse fenômeno origina-se principalmente da resistência do eletrólito e da resistência interna relacionada à migração de íons nos materiais do eletrodo (ZHANG et al., 2016). A partir das curvas de carga-descarga, as nanopartículas obtidas pelo método de calcinação de nitrato, Figura 12 (b), apresentaram a maior capacidade específica (estimado pela Equação 7), apresentada na Tabela 4. Nas densidades de corrente 0.5, 1, 3, 5, 10 A/g, as capacidades específicas foram de 45, 40, 32, 27 e 19 C g⁻¹, respectivamente, o que está em boa concordância com os valores obtidos por CV. Novamente, devido à reação redox controlada pela difusão entre os íons OH⁻ e as nanopartículas de NiO, a capacidade específica aumenta para menores taxas de carga-descarga.

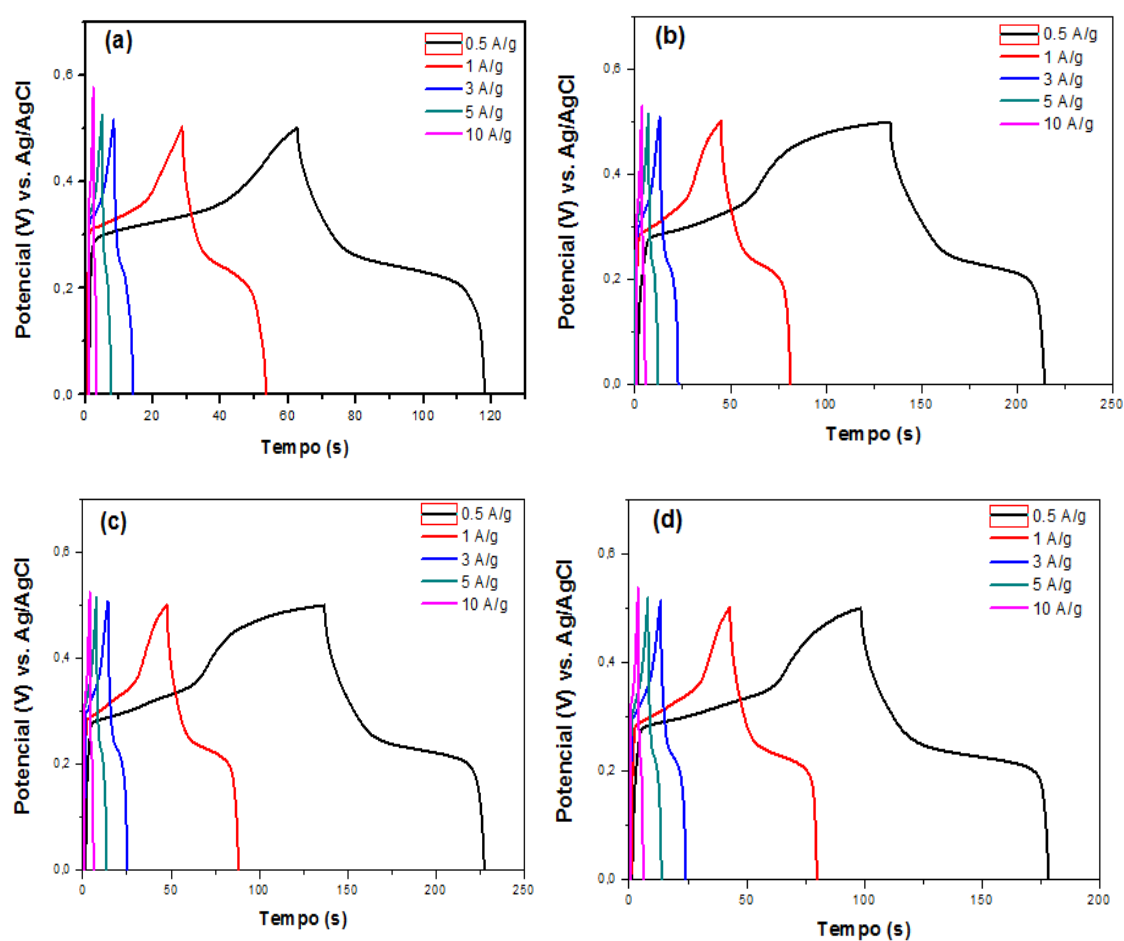


Figura 13: (a-d) Curvas de carga-descarga para as nanopartículas obtidas pelos métodos de combustão, citrato, calcinação com nitrato e sol-gel com diferentes densidades de corrente de 0.5, 1, 3, 5, 10 A/g, respectivamente.

Tabela 4: Valores de capacidade específica de acordo com os resultados da análise de carga-descarga galvanostática para os métodos de síntese.

Densidade de corrente	Capacidade específica por GCD (C/g)			
	Nitrato	Citrato	Gelatina	Combustão
0.5 A/g	45,25	40,45	39,90	27,60
1 A/g	40,30	36,10	36,80	24,60
3 A/g	32,10	28,50	31,50	16,50
5 A/g	27,40	23,50	27,50	12,50
10 A/g	19,00	16,00	20,00	7,00

As análises de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) foram realizadas para examinar a taxa de transferência de carga de íons do eletrólito para os eletrodos durante o processo de armazenamento de carga. Esses resultados são mostrados como gráficos de Nyquist na Figura 13. O inserto na figura mostra o intercepto em alta frequência no eixo real, caracterizando a resistência em série equivalente (RSE, que inclui as contribuições da resistência iônica e eletrônica). Os resultados obtidos para RSE foram de 0,22; 0,22; 0,31 e 0,32 Ω para os eletrodos feitos com pós obtidos pelo método de citrato, calcinação de nitrato, gelatina e combustão, respectivamente, mostrando uma condutividade elétrica ligeiramente maior para as amostras obtidas pelo método de citrato e calcinação de nitrato (menores valores de RSE) durante os processos redox (LU et al., 2017). A maior condutividade elétrica facilita o transporte de elétrons, melhorando o desempenho eletroquímico. Nenhum semicírculo foi verificado na região de alta frequência, sugerindo uma rápida transferência de carga na interface eletrólito/eletrodo (PAWAR; PATIL; SHIN, 2018). Na região de baixa frequência, a inclinação da linha reta está associada a uma resistência de transferência de massa (impedância de Warburg) durante a difusão das espécies redox (LANG et al., 2018). De acordo com a Figura 13, a curva que apresentou a maior inclinação foi a curva NiO-gelatina, para os pós obtidos pelo método sol-gel, indicando uma difusão mais rápida de íons do eletrólito (PAWAR; PATIL; SHIN, 2018).

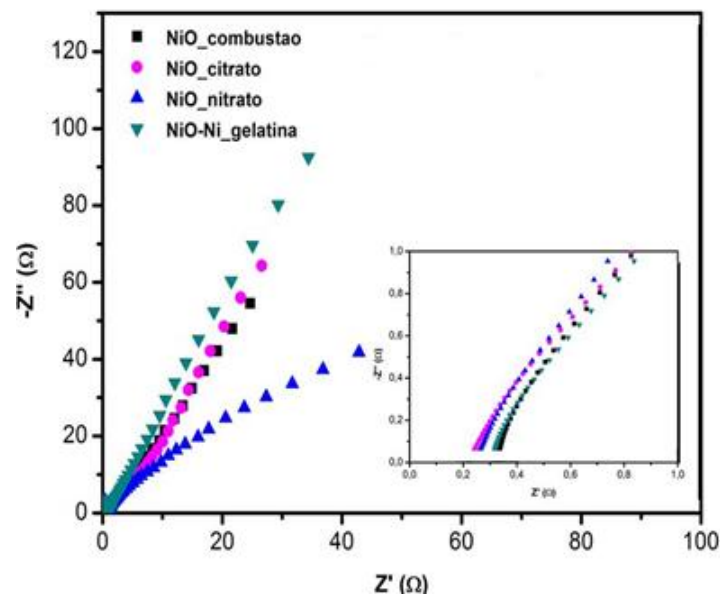


Figura 14: Gráficos de Nyquist dos eletrodos obtidos pelos métodos de combustão, citrato, calcinação com nitrato e sol-gel (gelatina) em eletrólito de 3M KOH com a inserção mostrando a região de alta frequência.

É sabido na literatura que a atividade catalítica de um eletrodo é aumentada de acordo com fatores microestruturais tais como, área superficial, porosidade e tamanho de partícula. Entretanto os resultados obtidos nesse trabalho se mostram contrários aos resultados de tamanho de partícula, de modo que é fundamental outros tipos de análise como por exemplo, análises de porosidade para certificar que a amostra obtida por calcinação de nitratos tenha uma porosidade significativa tornando-a a melhor amostra para análises de capacidade específica.

5. CONCLUSÃO

Pós de NiO e Ni/NiO com diferentes tamanhos de partículas foram sintetizados pelos métodos de citrato, calcinação de nitratos, combustão e sol-gel proteico.

Os pós obtidos apresentaram tamanho de partícula na escala nano sendo o pó obtido pelo método de combustão com um menor tamanho e os obtidos pelo método de gelatina apresentando o maior tamanho de partícula médio.

A análise do perfil das curvas ao final dos ensaios eletroquímicos mostraram para o NiO curvas típicas de materiais classificados como baterias e não como pseudocapacitores como mostrado na maior parte da literatura.

Os resultados eletroquímicos destacam o NiO obtido pelo método de calcinação de nitratos como o que demonstrou o melhor desempenho eletroquímico. Os valores das capacidades específicas pelos calculados pela voltametria cíclica e pela carga-descarga galvanostática foram 32,29 C/g a uma taxa de 5 mV/s e 45,25 C/g a uma densidade de corrente 0.5 A/g, respectivamente.

As análises de impedância apresentaram um valor de resistência em série equivalente (RSE) aproximados de 0,22 Ω para as amostras de calcinação de nitratos e citrato, mostrando uma maior condutividade elétrica para esses dois eletrodos.

6. REFERÊNCIAS

ALASWAD, A. et al. Developments in fuel cell technologies in the transport sector. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 41, n. 37, p. 1–10, 2016.

ARAÚJO, A. J. M. et al. Battery-like behavior of Ni-ceria based systems: synthesis, surface defects and electrochemical assessment. **Ceramics International**, p. 1–9, 2018.

ARENILLAS, A.; CALVO, E. G.; MENE, J. A. Carbon xerogels as electrochemical supercapacitors . Relation between impedance physicochemical parameters and electrochemical behaviour. **Hydrogen Energy**, v. 37, n. 13, p. 3–9, 2012.

ASLANI, A.; OROOJPOUR, V.; FALLAHI, M. Applied Surface Science Sonochemical synthesis , size controlling and gas sensing properties of NiO nanoparticles. **Applied Surface Science**, v. 257, n. 9, p. 4056–4061, 2011.

BALAMURUGAN, S.; LINDA PHILIP, A. J.; VIDYA, R. S. A Versatile Combustion Synthesis and Properties of Nickel Oxide (NiO) Nanoparticles. **Journal of Superconductivity and Novel Magnetism**, v. 29, n. 8, p. 2207–2212, 2016.

BHADURI, S.; ZHOU, E.; BHADURI, S. B. Auto Ignition Processing of Nanocrystalline α -Al₂O₃. **Nanostructured Materials**, v. 7, n. 5, p. 487–496, 1996.

BROUSSE, T.; BELANGER, D.; LONG, J. W. To Be or Not To Be Pseudocapacitive? **Journal of the Electrochemical Society**, v. 162, n. 5, p. A5185–A5189, 2015.

BRUCE DUNN, PATRICE SIMON, Y. G. Where Do Batteries End and Supercapacitors Begin ? **Science Magazine**, v. 343, n. 14, p. 1210–1211, 2014.

CANDELARIA, S. L.; CAO, G. Increased working voltage of hexamine-coated porous carbon for supercapacitors. **Science Bulletin**, v. 60, n. 18, p. 1587–1597, 2015.

CHEM, J. M. et al. Tightly connected MnO₂ – graphene with tunable energy density and power density for supercapacitor applications †. **journal of materials chemistry**, v. 22, n. 16, p. 7697–7700, 2012a.

CHEM, J. M. et al. Formation of nano-scaled crevices and spacers in NiO-attached graphene oxide nanosheets for supercapacitors. **Journal of Materials Chemistry View**, v. 22, p. 2442–2448, 2012b.

CHEM, J. M. Carbon-nanoparticles encapsulated in hollow nickel oxides for

supercapacitor. **Journal of Materials Chemistry View**, v. 22, n. 32, p. 16376–16381, 2012.

CHEN, B. J. et al. Direct Growth of Flexible Carbon Nanotube Electrodes **. **Advanced materials**, v. 20, p. 566–570, 2008.

CHEN, H. et al. Nickel – Cobalt Layered Double Hydroxide Nanosheets for High-performance Supercapacitor Electrode Materials. **Advanced Functional Materials**, v. 24, n. 7, p. 1–9, 2014.

CHEN, Z. et al. Recent Advances in Manganese Oxide Nanocrystals: Fabrication ., **Chemical Reviews**, v. 112, n. 7, p. 3883–3855, 2012.

CHENG, J.; CAO, G. P.; YANG, Y. S. Characterization of sol-gel-derived NiOx xerogels as supercapacitors. **Journal of Power Sources**, v. 159, n. 1 SPEC. ISS., p. 734–741, 2006.

CHENG, Q. et al. Graphene and carbon nanotube composite electrodes for supercapacitors with ultra-high energy density. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 13, n. 39, p. 17615–17624, 2011.

CHOI, N. et al. Challenges Facing Lithium Batteries and Electrical Double-Layer Capacitors Angewandte. **Angewandte Reviews**, v. 51, n. 40, p. 9994–10024, 2012.

CONTE, M. Supercapacitors technical requirements for new applications. **Fuel Cells**, v. 10, n. 5, p. 806–818, 2010.

CONWAY, B. E.; BIRSS, V.; WOJTOWICZ, J. The role and utilization of pseudocapacitance for energy storage by supercapacitors. v. 66, p. 1–14, 1997.

CORMIER, Z. R.; ANDREAS, H. A.; ZHANG, P. Temperature-Dependent Structure and Electrochemical Behavior of RuO₂ / Carbon Nanocomposites. v. 4, p. 19117–19128, 2011.

DENG, W. et al. Enhanced electrochemical capacitance of nanoporous NiO based on an eggshell membrane. **RSC Advances**, v. 2, p. 1743–1745, 2012.

DERAZ, N. M. Magnetic behavior and physicochemical properties of Ni and NiO nano-particles. **Current Applied Physics**, v. 12, n. 3, p. 928–934, 2012.

DIKIN, D. A. et al. Preparation and characterization of graphene oxide paper. **nature**, v. 448, n. July, p. 457–460, 2007.

DUPONT, M. F.; HOLLENKAMP, A. F.; DONNE, S. W. Large Amplitude Electrochemical Impedance Spectroscopy for Characterizing the Performance of Electrochemical Capacitors. v. 161, n. 4, p. 648–656, 2014.

DURASAMY, N. et al. Facile sonochemical synthesis of nanostructured NiO with different particle sizes and its electrochemical properties for supercapacitor application Center for Ionics University of Malaya , Department of Physics , Faculty of Science , University. **JOURNAL OF COLLOID AND INTERFACE SCIENCE**, v. 471, p. 136–144, 2016.

EJEHI, F. et al. The synthesis of NaSICON-type $\text{ZrNb}(\text{PO}_4)_3$ structure by the use of Pechini method. **Ceramics International**, v. 38, n. 8, p. 6857–6863, 2012.

FENG, L. et al. Recent progress in nickel based materials for high performance pseudocapacitor electrodes. **Journal of Power Sources**, v. 267, p. 430–444, 2014.

FOELSKE, A. et al. An X-Ray Photoelectron Spectroscopy Study of Hydrated Ruthenium Oxide Powders with Various Water Contents for Supercapacitors. v. 9, n. 6, p. 268–272, 2006.

FORGHANI, M.; DONNE, S. W. Method Comparison for Deconvoluting Capacitive and Pseudo-Capacitive Contributions to Electrochemical Capacitor Electrode Behavior. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 165, n. 3, p. A664–A673, 2018.

FRACKOWIAK, E. Carbon materials for the electrochemical storage of energy in capacitors. v. 39, p. 937–950, 2001.

FRACKOWIAK, E. Electrochemical storage of energy in carbon nanotubes and nanostructured carbons. **Carbon**, v. 40, p. 1775–1787, 2002.

GARCÍA-CERDA, L. A. et al. Preparation of hcp and fcc Ni and Ni/NiO nanoparticles using a citric acid assisted Pechini-type method. **Journal of Nanomaterials**, v. 2011, p. 1–6, 2011.

GHOSH, D.; KIM, S. O. Chemically Modified Graphene Based Supercapacitors for Flexible and Miniature Devices. **Electronic Materials Letters**, v. 11, n. 5, p. 719–734, 2015.

GHOSH, M. et al. MnO and NiO nanoparticles: Synthesis and magnetic properties. **Journal of Materials Chemistry**, v. 16, n. 1, p. 106–111, 2006.

GOGOTSI, Y.; PENNER, R. M. Energy Storage in Nanomaterials – Capacitive, Pseudocapacitive, or Battery-like? **ACS Nano**, v. 12, n. 3, p. 2081–2083, 2018.

GWANG, T. et al. Enhancement of electrochemical performance of textile based supercapacitor using mechanical pre-straining. **Journal of Power Sources**, v. 244, p. 783–791, 2013.

HALL, P. J. et al. Energy storage in electrochemical capacitors: designing functional materials to improve performance. **Energy & Environmental Science**, v. 3, n. 9, p. 1238–1251, 2010.

HASAN, M.; JAMAL, M.; RAZEED, K. M. Coaxial NiO/Ni nanowire arrays for high performance pseudocapacitor applications. **Electrochimica Acta**, v. 60, p. 193–200, 2012.

HENCH, L. L.; WEST, J. K. The sol-gel process. **Chemical Reviews**, v. 90, n. 1, p. 33–72, 1990.

HU, B. et al. RSC Advances Synthesis of a hierarchical nanoporous carbon material with controllable pore size and effective. **RSC Advances**, v. 7, p. 14516–14527, 2017.

HU, H.; GUAN, B.; XIA, B. Designed Formation of $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{NiCo}_2\text{O}_4$ Double-Shelled Nanocages with Enhanced Pseudocapacitive and Electrocatalytic Properties. 2015.

IQBAL, J. et al. High performance supercapattery incorporating ternary nanocomposite of multiwalled carbon nanotubes decorated with Co_3O_4 nanograins and silver nanoparticles as electrode material. **Electrochimica Acta**, v. 278, p. 72–82, 2018.

J QIAO, C ZHONG , Y DENG, W HU, D SUN, X HAN, Q. J. AND Z. J. **Electrolytes for Electrochemical Supercapacitors**. [s.l: s.n.].

JEGATHA CHRISTY, A.; UMADEVI, M. Novel combustion method to prepare octahedral NiO nanoparticles and its photocatalytic activity. **Materials Research Bulletin**, v. 48, n. 10, p. 4248–4254, 2013.

JIANG-FEN, L. I. et al. Preparation of nano-NiO particles and evaluation of their catalytic activity in pyrolyzing cellulose. **Journal of Fuel Chemistry and Technology**, v. 36, n. 1, p. 42–47, 2008.

JIANG HAO, M. J. AND L. C. Polyaniline– MnO_2 coaxial nanofiber with hierarchical structure for high-performance supercapacitors. **Journal of Materials Chemistry**, v. 22, p. 16939–16942, 2012.

JUMA, A. O.; MATIBINI, A. Synthesis and structural analysis of ZnO–NiO mixed oxide nanocomposite prepared by homogeneous precipitation. **Ceramics International**, v. 43, n. 17, p. 15424–15430, 2017.

KIM, I.-H. et al. Synthesis and Electrochemical Characterization of Vanadium Oxide on Carbon Nanotube Film Substrate for Pseudocapacitor Applications. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 153, n. 6, p. A989, 2006.

KIM, J. Y. et al. Controlled synthesis of aligned Ni-NiO core-shell nanowire arrays on glass substrates as a new supercapacitor electrode. **RSC Advances**, v. 2, n. 22, p. 8281–8285, 2012.

KIM, S. I. et al. Facile route to an efficient nio supercapacitor with a three-dimensional nanonetwork morphology. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 5, n. 5, p. 1596–1603, 2013.

KIM, T. Y. et al. High-Performance Supercapacitors Based. v. 5, n. 1, [s.d.].

KRAUSE, A. et al. Electrochemical double layer capacitor and lithium-ion capacitor based on carbon black. **Journal of Power Sources**, v. 196, n. 20, p. 8836–8842, 2011.

KRAUSE, A.; BALDUCCI, A. High voltage electrochemical double layer capacitor containing mixtures of ionic liquids and organic carbonate as electrolytes. **Electrochemistry Communications**, v. 13, n. 8, p. 814–817, 2011.

KUMAR, M. et al. Role of Ce³⁺ valence state and surface oxygen vacancies on enhanced electrochemical performance of single step solvothermally synthesized CeO₂ nanoparticles. **Electrochimica Acta**, v. 284, p. 709–720, 2018.

KURATANI, K.; KIYOBAYASHI, T.; KURIYAMA, N. Influence of the mesoporous structure on capacitance of the RuO₂ electrode. v. 189, p. 1284–1291, 2009.

L. JIANGTIAN, ZHAO W., H. F. M. A. Single-crystalline Ni(OH)₂ and NiO nanoplatelet arrays as supercapacitor electrodes. **Nanoscale**, v. 3, n. 12, p. 5103–5109, 2011.

LANG, J. et al. Facile approach to prepare loose-packed NiO nano-flakes materials for supercapacitors w. **Chemical Communication**, v. 35, p. 4213–4215, 2008.

LANG, X. et al. Three-dimensional bicontinuous nanoporous Au / polyaniline hybrid films for high-performance electrochemical supercapacitors. **Journal of Power Sources**, v. 197, p. 325–329, 2012.

LANG, X. et al. Rational design of La_{0.85}Sr_{0.15}MnO₃@NiCo₂O₄ Core–Shell architecture supported on Ni foam for high performance supercapacitors. **Journal of Power Sources**, v. 402, p. 213–220, 2018.

LI XIAOWEI, XIONG SHENGLIN, LI JINGFA, B. J. AND Q. Y. Mesoporous NiO ultrathin nanowire networks topotactically transformed from a-Ni(OH)₂ hierarchical microspheres and their superior electrochemical capacitance

properties and excellent capability for water treatment. **Journal of Materials Chemistry**, v. 22, n. 28, p. 14276–14283, 2012.

LI, Z. et al. Flexible graphene/MnO composite papers for supercapacitor electrodes. **Journal of Materials Chemistry**, v. 21, n. 38, p. 14706–14711, 2011.

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

LIU, M. et al. A facile preparation of NiO / Ni composites as high-performance pseudocapacitor materials. **RSC Advances**, v. 3, n. 21, p. 8003–8008, 2013.

LU, L. et al. Improved electrochemical stability of $\text{Ni}_x\text{Co}_{2-x}(\text{OH})_6/\text{NiCo}_2\text{O}_4$ electrode material. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 731, p. 903–913, 2017.

LU, Q. et al. Supercapacitor electrodes with high-energy and power densities prepared from monolithic NiO/Ni nanocomposites. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 50, n. 30, p. 6847–6850, 2011.

LU, Q.; CHEN, J. G.; XIAO, J. Q. Nanostructured electrodes for high-performance pseudocapacitors. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 52, n. 7, p. 1882–1889, 2013.

LUAN, F. et al. nickel oxide nano fl ake cathode and a 3D reduced graphene oxide anode. **Nanoscale**, v. 5, n. 17, p. 7984–7990, 2013.

MÁCA, J.; SEDLA, M. Supercapacitors : Properties and applications. v. 17, n. March, p. 224–227, 2018.

MAI, Y. J. et al. Graphene anchored with nickel nanoparticles as a high-performance anode material for lithium ion batteries. **Journal of Power Sources**, v. 209, p. 1–6, 2012.

MCARTHUR, M. A. et al. A binder-free multi-walled carbon nanotube electrode containing oxygen functionalities for electrochemical capacitors. **Electrochimica Acta**, v. 162, p. 245–253, 2014.

MEHER, S. K.; RAO, G. R. Ultralayered Co_3O_4 for High-Performance Supercapacitor Applications. p. 15646–15654, 2011.

MILLER, J. R.; SIMON, P. Electrochemical Capacitors for Energy Management. v. 651, n. 2008, p. 651–652, 2012.

MIRZAEIAN, M. et al. Electrode and electrolyte materials for electrochemical capacitors. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 42, n. 40, p. 25565–25587, 2017.

NATHANIEL, M. M. A. A. O. H. F. J. S. A. Z. O. Surface Characteristics of Silver Oxide Thin Film Electrodes for Supercapacitor Applications. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 519, p. 223–230, 2016.

PANDOLFO, A. G.; HOLLENKAMP, A. F. Carbon properties and their role in supercapacitors. **Journal of Power Sources**, v. 157, n. 1, p. 11–27, 2006.

PARK, B.; CHOI, J. Improvement in the capacitance of a carbon electrode prepared using water-soluble polymer binder for a capacitive deionization application. v. 55, n. 8, p. 2888–2893, 2010.

PATAKE, V. D.; LOKHANDE, C. D.; JOO, O. S. Electrodeposited ruthenium oxide thin films for supercapacitor: Effect of surface treatments. **Applied Surface Science**, v. 255, n. 7, p. 4192–4196, 2009.

PATHAK, L. C. et al. Effect of pH on the combustion synthesis of nano-crystalline alumina powder. **Materials Letters**, v. 57, n. 2, p. 380–385, 2002.

PATRICE SIMON , YURY GOGOTSI, B. D. Where Do Batteries End and Supercapacitors Begin? Patrice. **Science**, v. 343, p. 1210–1212, 2014.

PAUL, S. et al. Factors affecting the performance of supercapacitors assembled with polypyrrole / multi-walled carbon nanotube composite electrodes. **Electrochimica Acta**, v. 78, p. 649–655, 2012.

PAWAR, S. A.; PATIL, D. S.; SHIN, J. C. Electrochemical battery-type supercapacitor based on chemosynthesized Cu_2S e Ag_2S composite electrode. **Electrochimica Acta**, v. 259, p. 664–675, 2018.

PAZHAMALAI, P.; KRISHNAMOORTHY, K.; KIM, S. J. Hierarchical copper selenide nanoneedles grown on copper foil as a binder free electrode for supercapacitors. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 41, n. 33, p. 1–6, 2016.

PECHINI, M. P. **Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor**US, 1967.

RAMASAMY, C.; PALMA, J.; ANDERSON, M. An analysis of ethylene glycol-aqueous based electrolyte system for supercapacitor applications. **Journal of Power Sources**, v. 248, p. 370–377, 2014.

RAN LIU, JONATHON DUAY, T. L. AND S. B. L. Synthesis and characterization of RuO_2 /poly(3,4 ethylenedioxythiophene) composite nanotubes for supercapacitors. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 12, p. 4309–4316, 2010.

RAUDA, I. E. et al. Enhancing Pseudocapacitive Charge Storage in Polymer

Templated Mesoporous Materials. 2012.

REN, G.; BAYNE, S.; FAN, Z. Kiloherzt ultrafast electrochemical supercapacitors based on perpendicularly-oriented graphene grown inside of nickel foam. **Carbon**, v. 71, p. 94–101, 2014.

RUAN, Y.; WANG, C.; JIANG, J. Nanostructured Ni compounds as electrode materials towards high-performance electrochemical capacitors. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 4, n. 38, p. 14509–14538, 2016.

SATHIYA, M. et al. V 2 O 5 -Anchored Carbon Nanotubes for Enhanced Electrochemical Energy Storage. p. 16291–16299, 2011.

SHABBIR, I.; MIRZAEIAN, M. Feasibility analysis of different cogeneration systems for a paper mill to improve its energy efficiency. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 41, n. 37, p. 16535–16548, 2016.

SHAHROKHIAN, S.; MOHAMMADI, R.; ASADIAN, E. One-step fabrication of electrochemically reduced graphene oxide / nickel oxide composite for binder-free supercapacitors. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 41, n. 39, p. 17496–17505, 2016.

SHAO-HORN, S. Nanostructured carbon-based electrodes: bridging the gap between thin-film lithium-ion batteries and electrochemical capacitors. **Energy & Environmental Science**, v. 4, n. 6, p. 1972, 2011.

SHARMA, P.; BHATTI, T. S. A review on electrochemical double-layer capacitors. **Energy Conversion and Management**, v. 51, n. 12, p. 2901–2912, 2010.

SHENG, J. et al. Synthesis of microporous carbon nanofibers with high specific surface using tetraethyl orthosilicate template for supercapacitors. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 41, n. 22, p. 1–11, 2016.

SHI, X. W. G. *Energy & Environmental Science*. 2015.

SONG, M. et al. Anomalous Pseudocapacitive Behavior of a Nanostructured, Mixed- Valent Manganese Oxide Film for Electrical Energy Storage. **NANO LETTERS**, v. 12, n. 7, p. 3483–3490, 2012.

STOLLER, M. D. et al. Graphene-Based Ultracapacitors. **NANO LETTERS**, v. 8, n. 10, p. 3498–3502, 2008.

SU, C. et al. Evaluation of Activated Carbon Fiber Applied in Supercapacitor Electrodes. **Fibers and Polymers**, v. 15, n. 8, p. 1708–1714, 2014.

TANGCHAROEN, T.; KLYSUBUN, W.; KONGMARK, C. Synthesis of nanocrystalline NiO/ZnO heterostructured composite powders by sol-gel auto

combustion method and their characterizations. **Journal of Molecular Structure**, v. 1156, p. 524–533, 2018.

TONIOLO, J. C. et al. Synthesis of alumina powders by the glycine-nitrate combustion process. **Materials Research Bulletin**, v. 40, n. 3, p. 561–571, 2005.

TOUPIN, M.; BROUSSE, T.; BE, D. Charge Storage Mechanism of MnO₂ Electrode Used in Aqueous Electrochemical Capacitor. **CHEMISTRY OF MATERIALS**, v. 16, n. 9, p. 3184–3190, 2004.

TSAY, K.; ZHANG, L.; ZHANG, J. Effects of electrode layer composition / thickness and electrolyte concentration on both specific capacitance and energy density of supercapacitor. **Electrochimica Acta**, v. 60, p. 428–436, 2012.

WANG, D. et al. Fabrication of Graphene Polyaniline Composite Paper via In Situ Anodic Electropolymerization for HighPerformance Flexible Electrode. **ACS NANO**, v. 3, n. 7, p. 1745–1752, 2009.

WANG, H. et al. Facile synthesis of a nano-structured nickel oxide electrode with outstanding pseudocapacitive properties. **Electrochimica Acta**, v. 105, p. 353–361, 2013.

WANG, S. et al. Influence of surface treatment on preparing nanosized TiO₂supported on carbon nanotubes. **Applied Surface Science**, v. 255, n. 5 (2), p. 3263–3266, 2008.

WEN, J.; RUAN, X.; ZHOU, Z. Preparation and electrochemical performance of novel ruthenium – manganese oxide electrode materials for electrochemical capacitors. **Journal of Physical and Chemistry of Solids**, v. 70, n. 5, p. 816–820, 2009.

WEN, S. et al. The role of cations of the electrolyte for the pseudocapacitive behavior of metal oxide electrodes, MnO₂ and RuO₂. **Electrochimica Acta**, v. 50, n. 2–3, p. 849–855, 2004.

WICKRAMARATNE, N. P. et al. Nitrogen Enriched Porous Carbon Spheres: Attractive Materials for Supercapacitor Electrodes and CO₂ Adsorption. **CHEMISTRY OF MATERIALS**, v. 26, n. 9, p. 2820–2828, 2014.

WU, M.; WANG, M. Nickel oxide film with open macropores fabricated by surfactant-assisted anodic deposition for high capacitance supercapacitors w. **Chemical Communication**, v. 46, n. 37, p. 6968–6970, 2010.

WU MAO-SUNG, Z. Y.-R. AND L. G.-W. L. Three-dimensional carbon nanotube networks with a supported nickel oxide nanonet for. **ROYAL SOCIETY O**

CHEMISTRY, v. 50, n. 60, p. 8246–8248, 2014.

WU, Z. et al. Materials Design and System Construction for Conventional and New-Concept Supercapacitors. 2017.

XIA, X. et al. Solution synthesis of metal oxides for electrochemical energy storage applications. **Nanoscale**, v. 6, n. 10, p. 5008–5048, 2014.

XU, C. et al. Environmental Science Graphene-based electrodes for electrochemical energy. p. 1388–1414, 2013.

YAN, J. et al. Recent Advances in Design and Fabrication of Electrochemical Supercapacitors with High Energy Densities. **Advanced Energy Mater Energy Mater**, v. 4, p. 1300816–1300858, 2014.

YAO, L. et al. Scalable 2D Hierarchical Porous Carbon Nanosheets for Flexible Supercapacitors with Ultrahigh Energy Density. **Advanced Materials**, v. 30, n. 11, p. 1–9, 2018.

YOO, J. J. et al. Supporting Information Ultrathin Planar Graphene Supercapacitors. p. 1–11, 2011.

YU, A.; CHABOT, V.; ZHANG, J. **Electrochemical supercapacitors for energy storage and delivery: Fundamentals and applications**. [s.l: s.n.].

YUSOF, N.; ISMAIL, A. F. Post spinning and pyrolysis processes of polyacrylonitrile (PAN) -based carbon fiber and activated carbon fiber : A review. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 93, p. 1–13, 2012.

ZHAI, Y. et al. Carbon materials for chemical capacitive energy storage. **Advanced materials**, v. 23, n. 42, p. 4828–50, 2011.

ZHANG, G. et al. A one-step and binder-free method to fabricate hierarchical nickel-based supercapacitor electrodes with excellent performance. **Advanced Functional Materials**, v. 23, n. 29, p. 3675–3681, 2013.

ZHANG, L. et al. Role of graphene on hierarchical flower-like NiAl layered double hydroxide-nickel foam-graphene as binder-free electrode for high-rate hybrid supercapacitor. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 41, n. 22, p. 1–11, 2016a.

ZHANG, L. L. et al. Highly Conductive and Porous Activated Reduced Graphene Oxide Films for High-Power Supercapacitors. **NANO LETTERS**, v. 12, n. 4, p. 1806–1812, 2012.

ZHANG, S.; PAN, N. Supercapacitors Performance Evaluation. p. 1–19, 2015.

ZHANG, S. W.; CHEN, G. Z. Manganese oxide based materials for

supercapacitors. **Energy Materials**, v. 3, n. 3, p. 186–200, 2008.

ZHANG, X. et al. Facile synthesis and self-assembly of hierarchical porous NiO nano / micro spherical superstructures for high performance supercapacitors. **journal of materials chemistry**, v. 19, n. 32, p. 5772–5777, 2009a.

ZHANG, X. et al. A strategy for constructing the compact carbon structure with high volumetric performance for supercapacitors from porous carbons. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 42, n. 9, p. 1–7, 2016b.

ZHANG, Y. et al. Progress of electrochemical capacitor electrode materials : A review. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 34, n. 11, p. 4889–4899, 2009b.

ZHANG, Y. et al. Electrochemical investigation of MnO₂ electrode material for supercapacitors. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 36, n. 18, p. 11760–11766, 2011.

ZHAO, J. C.; WANG, J.; XU, J. L. Synthesis and Electrochemical Characterization of Mesoporous MnO₂. **Journal of Chemistry**, v. 2015, n. 3, p. 1–6, 2015.

ZHENG, L. et al. The preparation and performance of calcium carbide-derived carbon / polyaniline composite electrode material for supercapacitors. **Journal of Power Sources**, v. 195, p. 1747–1752, 2010.

ZHI, M. et al. Nanostructured carbon – metal oxide composite electrodes for supercapacitors : a review. p. 72–88, 2013.

ZHONG, C. et al. A review of electrolyte materials and compositions for electrochemical supercapacitors. **Chemical Society Reviews**, v. 44, n. 21, p. 7484–7539, 2015.