

ESTUDO DA ELETRODEPOSIÇÃO DO HIDRÓXIDO DE COBALTO APLICADO A SUPERCAPACITORES

STUDY OF COBALT HYDROXIDE ELECTRODEPOSITION APPLIED TO SUPERCAPACITORS

P. C. M. AGUIAR¹, L.A. DOMÍNGUEZ², J.C.M. da COSTA², R.R. PASSOS², L.A. POCRIFKA²

¹ Universidade Federal do Amazonas, Faculdade de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química

² Universidade Federal do Amazonas, Departamento de Química, Laboratório de Eletroquímica e Energia

E-mail: priscilacm.aguiar@gmail.com

article info

Article history:

Received 20 May 2016

Accepted 3 January 2017

Available online 27 July 2017

PALAVRAS-CHAVE: Supercapacitores; Hidróxido de Cobalto; Eletrodeposição.

KEYWORDS: Supercapacitor; Cobalt Hydroxide; Electrodeposition.

RESUMO: *Os supercapacitores são usados como dispositivos de armazenamento de energia e possuem alta ciclabilidade e densidade de potência. Neste estudo produziu-se e avaliaram-se filmes de hidróxido de cobalto II (Co(OH)₂), promissor nesse âmbito, obtidos por meio da eletrodeposição em substrato de titânio em célula eletroquímica de quatro eletrodos (dois contra-eletrodos de platina, titânio como eletrodo de trabalho e Ag/AgCl como eletrodo de referência). Um filme fino de hidróxido de cobalto foi obtido potenciostaticamente a -1,0 V por 10 minutos utilizando CoCl₂ 0,1 M como eletrólito. O desempenho eletroquímico do foi investigado por meio de voltametria cíclica e teste de carga e descarga, usando-se KOH 1 M como solução eletrolítica. Foi obtida uma satisfatória capacitância máxima de 428 F.g⁻¹ em teste de carga e descarga a 0,5 mA.cm⁻², além de ter sido possível observar comportamento pseudocapacitivo, confirmado pela espectroscopia de impedância eletroquímica.*

ABSTRACT: *Supercapacitor is used as energy storage devices because of its high cyclability and power density. By this study were produced and evaluated cobalt hydroxide (Co(OH)₂) films, promising in this context, wich were obtained by electrodeposition on titanium substrate using an electrochemical cell of four electrodes (two platinum plates as conter electrodes, titanium as working electrode and Ag/AgCl as reference electrode). A thin film of Co(OH)₂ was obtained by potentiostatic deposition using CoCl₂ 0.1 M as electrolyte and applying -1.0 V for 10 minutes. Electrochemical performance was investigated by cyclic voltammetry and charge and discharge test, using KOH 1 M solution as electrolyte. Is was calculated a satisfactory maximum capacitance of 428 F.g⁻¹ when the film was subjected to 0.5 mA.cm⁻² charge and discharge. Therefore, it was observed pseudocapacitive behavior, wich was confirmed by electrochemical impedance spectroscopy.*

1. INTRODUÇÃO

A procura por novas formas de produção de energia no futuro com o objetivo de diminuir a dependência de combustíveis convencionais e a contaminação local e global no planeta vem aumentando o interesse por materiais e processos mais adequados ao meio

ambiente para conversão e armazenamento de energia. Além da busca de materiais menos poluentes e mais baratos e duradouros, atualmente busca-se também dispositivos capazes de armazenar energia por mais tempo, menores, mais leves e seguros, segundo Conway (1999).

Nesse contexto, Cao *et al.* (2004) afirmam que os capacitores eletroquímicos (supercapacitores) possuem maior densidade de potência e vida útil que as baterias convencionais, além de maior densidade de energia que os capacitores dielétricos comuns. De acordo com Xu *et al.* (2010), os mesmos podem ser classificados em duas categorias: os capacitores eletroquímicos de dupla camada (EDLCs) e os pseudocapacitores eletroquímicos (EPCs). Enquanto os EDLCs são baseados na capacitância devido à separação de carga na interface eletrodo/eletrólito, o EPC se baseia nas rápidas e reversíveis reações de oxirredução que ocorrem através do material eletroativo presente na superfície do eletrodo.

De acordo com Gidwani *et al.* (2014), o supercapacitor possui capacitância milhares de vezes maior do que o capacitor convencional, além de ser ideal para o armazenamento de energia por ciclos frequentes de carga e descarga que possuam alta corrente e curta duração. Segundo Xiong *et al.* (2009), suas aplicações são, portanto, diversas, tais como em veículos elétricos híbridos, células solares, componentes de turbinas, plataformas elevatórias, entre outros.

Particularmente, segundo Lokhande *et al.* (2011), a pesquisa eletroquímica tem sido focada em supercapacitores de maior custo benefício. Nesse contexto, o hidróxido de cobalto, Co(OH)_2 , tem grande importância nesse campo por conta da sua excelente atividade redox e por não agredir o ambiente tal como outros metais, segundo Sun *et al.* (2006). Tal material é objeto de pesquisa também pela sua estrutura em camadas relativamente espaçadas, promovendo aumento da área superficial e da velocidade de difusão de íons, o que é benéfico à performance capacitiva, e pelo fato de sua morfologia poder ser controlada ajustando parâmetros de interações entre a camada positiva e ânions, afirmam Tshifiwa *et al.* (2016).

Tem-se ainda que de acordo com Nelson *et al.* (2002) as técnicas eletroquímicas são de grande interesse por apresentarem flexibilidade quanto ao controle da estrutura e morfologia do filme. Além disso, a eletrodeposição tem-se mostrado um processo economicamente viável para a produção de recobrimentos de substratos de várias espessuras e áreas, segundo Brett e Brett (1993).

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Reagentes e Equipamentos

Todos os produtos químicos possuíam grau analítico e não tinham purificação anterior (Sigma-Aldrich). Água destilada foi usada durante todos os procedimentos. Para a realização da eletrodeposição e de todos os testes eletroquímicos mencionados anteriormente utilizou-se Potenciostato/Galvanostato AUTOLAB (PGSTAT 302N).

2.2 Limpeza dos Substratos

Os substratos de titânio (1 cm², 99.7% de pureza, Ti Brasil) foram limpos por lima e lixa, seguido por tratamento químico térmico a 10% (w/v) em solução de ácido oxálico durante 20 minutos. Depois, foram lavados com água ultrapura (Milli-Q) e secos a 105 °C durante 4 horas.

2.3 Célula Eletroquímica

Tanto para a eletrodeposição como para os demais procedimentos usou-se cuba de vidro com capacidade de 30 mL. Como eletrodo de trabalho utilizou-se, durante a eletrodeposição, o substrato de titânio e, para os demais testes, o filme de hidróxido de cobalto obtido. Duas lâminas de platina foram usadas como contra-eletrodos e como eletrodo de referência usou-se Ag/AgCl. Todos os testes foram realizados à temperatura ambiente.

2.4 Eletrodeposição do Hidróxido de Cobalto

Os filmes de hidróxido de cobalto (Co(OH)₂) foram depositados de forma potenciostática a -1.0 V por 10 minutos a partir de uma solução de CoCl₂ (cloreto de cobalto) 0,1 M. Após a obtenção dos filmes, os substratos foram lavados com água destilada e secados ao ar.

2.5 Estimativa da Massa do Filme de Hidróxido de Cobalto

O número total de íons cobalto no filme obtido e, conseqüentemente, a massa depositada, foi calculada por meio da Lei de Faraday, admitindo eficiência de 100%, a partir da carga total do processo de eletrodeposição do hidróxido de cobalto.

2.6 Voltametria Cíclica

Testes de voltametria cíclica foram realizados por meio da utilização de uma faixa de potencial de -0.2V a 0.5 V. Realizou-se a voltametria cíclica para as velocidades de 5, 10, 50 e 100 mVs⁻¹. Como eletrólito usou-se hidróxido de potássio (KOH) 1 M recém preparado.

2.7 Teste de Carga e Descarga

Foram realizados três testes, utilizando 0.5, 1.0 e 3.0 mA.cm⁻². Em todos utilizou-se hidróxido de potássio 1 M recém preparado como eletrólito.

2.8 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

O teste foi feito perante um intervalo de frequência de 0.1 to 10⁴ Hz com OCP. Como eletrólito também foi usado hidróxido de potássio 1 M recém preparado.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Eletrodeposição do Hidróxido de Cobalto

A variação da densidade de corrente ($A \cdot cm^{-2}$) em relação ao tempo de deposição (s) durante a eletrodeposição, mostrada na figura 1, reflete uma pequena amplitude de polarização catódica, o que segundo Scharifker e Hills (1983), é benéfico ao processo de renovação da superfície e à reprodutibilidade das medições. Ademais, percebe-se que imediatamente depois do início da aplicação de potencial densidade de corrente atinge um máximo para depois voltar aproximadamente ao valor inicial. Este fato mostra que pouco depois do começo do processo grande parte dos núcleos do material depositado ao final dos 10 minutos já havia atingido o tamanho crítico necessário para uma deposição eficiente. Corrobora isso o fato de que entre 50 e 600 segundos a variação da densidade de corrente ter sido mínima, indicando que durante este tempo pouco material aderiu à superfície.

O potencial escolhido foi, portanto, eficiente no processo de eletrodeposição, não sendo necessário um tempo longo para obtenção satisfatória do material de estudo. Foi obtido um filme acizentado, uniforme e aderente ao substrato após 10 minutos.

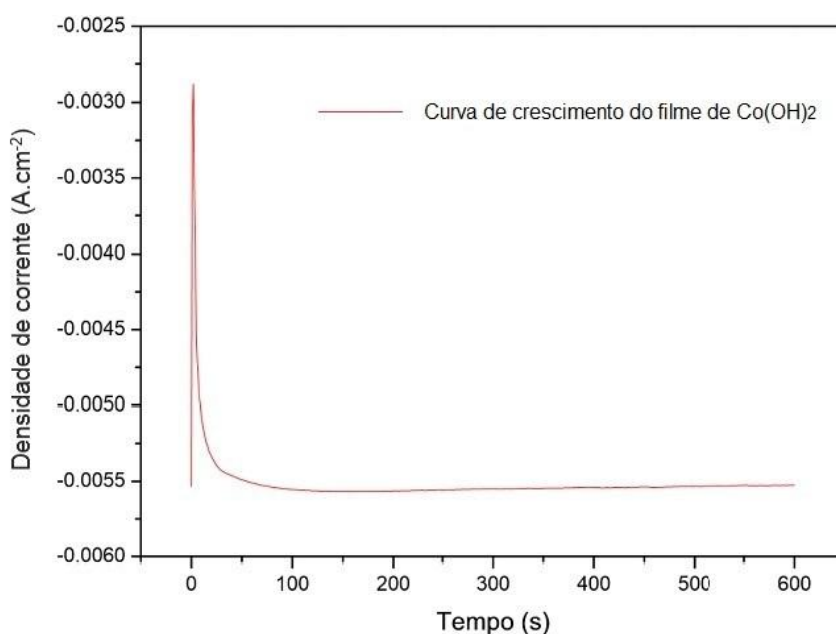


Figura 1 – Curva densidade de corrente versus tempo para a eletrodeposição do filme de $Co(OH)_2$

3.2 Voltametria Cíclica

A figura 2 mostra as curvas de Voltametria Cíclica (VC) dos filmes de $Co(OH)_2$ referentes ao décimo ciclo em cada velocidade de varredura:

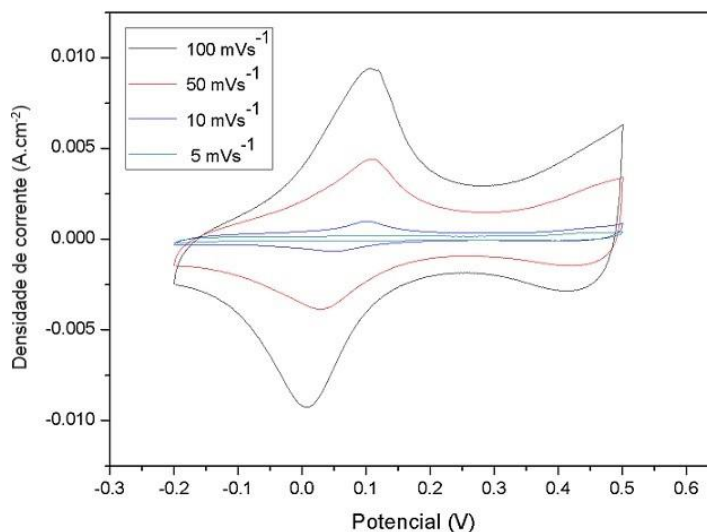
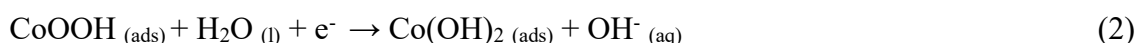
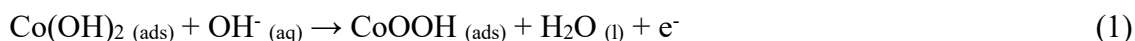


Figura 2 – Gráfico de voltametria cíclica do Co(OH)_2 a diferentes velocidades

Percebe-se simetria entre os picos anódicos, no sentido de potenciais positivos, a cerca de 0.1 V, e catódicos, no sentido contrário, entre 0 e 0.05 V. Estes picos correspondem à reação reversível entre Co^{2+} e Co^{3+} , que pode ser dividida nas seguintes etapas, de oxidação e redução, respectivamente:



Este resultado sugere que o mecanismo de armazenamento de cargas e, consequentemente de energia, acontece via pseudocapacitância, ou seja, a partir de reações reversíveis ou quase reversíveis de oxirredução. Já a permanência da forma dos voltamogramas a diferentes velocidades de varredura, obtendo-se picos anódicos e catódicos em no mesmo potencial, evidencia a estabilidade do material, o qual comportou-se de forma semelhante mesmo havendo alteração da velocidade de varredura.

3.3 Testes de Carga e Descarga

Testes de carga e descarga foram realizados para investigar o comportamento pseudocapacitivo do material e para calcular a capacitância específica deste. As curvas de descarga obtidas a diferentes densidades de corrente podem ser observadas por meio da figura 3:

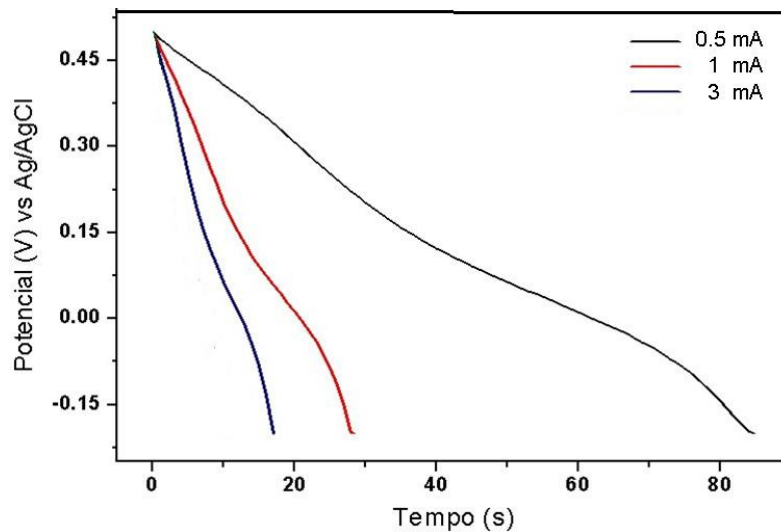


Figura 3 – Curvas de descarga em filme de $\text{Co}(\text{OH})_2$

A figura acima permite-nos perceber que a forma das curvas de descarga não é linear, o que confirma o comportamento pseudocapacitivo já observado na voltametria cíclica. Isto porque caso as curvas fossem lineares tratar-se-ia de um capacitor eletrostático típico. Já a capacitância específica pode ser calculada utilizando-se valores do teste de descarga pela seguinte equação:

$$C = (I \cdot td) / (\Delta V \cdot m) \quad (3)$$

Na equação acima tem-se que C é a capacitância específica calculada por meio do teste de carga e descarga, I é a densidade de corrente utilizada, td é o tempo de descarga, ΔV a amplitude da faixa de potencial utilizada e m a massa de material eletrodepositado. A tabela abaixo contém os valores de capacitância específica calculados para os diferentes testes de carga e descarga.

Tabela 1 – Valores de capacitância específica calculados segundo os testes de carga e descarga

Densidade de corrente	C ($\text{F} \cdot \text{g}^{-1}$)
$0.5 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$	428
$1 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$	152
$3 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$	81

A tabela 1 mostra que os valores de capacitância aumentam à medida que a densidade de corrente diminui assim como, através da figura 3, percebe-se que a curva de descarga

torna-se mais gradual. Este comportamento, segundo Zhao *et al.* (2007), ocorre porque os processos de migração de íons do eletrólito no material ativo da superfície do eletrodo são dependentes do valor de densidade de corrente utilizado. Para valores superiores de densidade de corrente o processo de carga e descarga ocorre mais rapidamente, não havendo tempo suficiente para que os íons do eletrólito tenham acesso a todo o material ativo. Esta acessibilidade parcial reflete em um valor de capacitância específica menor, pois menos carga é armazenada. Assim, este material tem melhor comportamento pseudocapacitivo a menores densidades de corrente.

Ademais, os valores de capacitância obtidos mostraram-se menores que alguns já presentes na literatura: Jagadale *et al.* (2015) obtiveram Co(OH)_2 em modo potenciodinâmico com capacitância de 874 F.g^{-1} . Por outro lado, a C máxima obtida neste trabalho mostrou-se superior a outros valores comumente encontrados em artigos científicos. Barauskiene e Valatka (2014), por exemplo, obtiveram valores de 154 e 238 F.g^{-1} para filmes de Co(OH)_2 depositados também por voltametria cíclica. Há também possibilidade de obter-se valores ainda maiores variando-se parâmetros de eletrodeposição, como o potencial. Além disso, as capacitâncias específicas obtidas já correspondem a um supercapacitor, pois um capacitor típico apresenta tal grandeza na ordem de 10^{-6} F .

3.4 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

A espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) permite a visualização qualitativa de um circuito elétrico equivalente ao sistema estudado. O gráfico obtido durante este teste em filme fino de Co(OH)_2 está representado na figura 4:

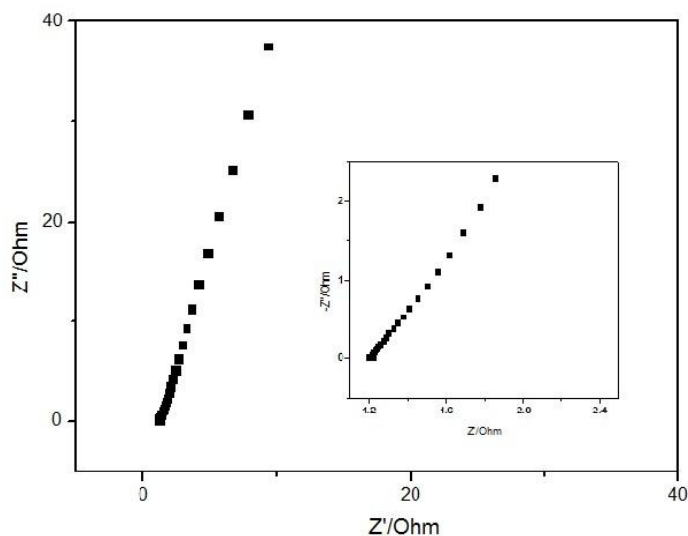


Figura 4 – Espectroscopia de impedância eletroquímica em filme de Co(OH)_2 obtido

A imagem acima mostra a formação de uma curva de comportamento ligeiramente circular. Isto, segundo Bisquert e Compte (2001), ocorre por haver uma resistência em relação à transferência de carga entre o eletrólito e o eletrodo em paralelo à capacitância do sistema. Além disso, a curva inicialmente tem uma orientação a aproximadamente 45° em

relação à horizontal, mas em seguida se orienta de forma a aumentar essa angulação e aproximar-se ligeiramente de uma linha vertical imaginária que passa pelo ponto inicial do gráfico. Este fato é resultado do aparecimento da difusão de íons durante o processo de carga e descarga.

Assim, tanto a existência de uma capacitância em paralelo a uma resistência devido à mobilidade dos íons como a confirmação da difusão de íons durante a carga e descarga corroboram o fato de tratar-se de um sistema que deve sua capacitância a processos de oxirredução e, portanto, de um material pseudocapacitivo.

4. CONCLUSÕES

Tem-se que filme de hidróxido de cobalto II foi eletrodepositado com sucesso perante as condições de deposição relatadas. Testes de voltametria cíclica mostraram estabilidade do material e comportamento supercapacitivo. Testes de carga e descarga confirmaram a natureza pseudocapacitiva do filme, evidenciaram a dependência do processo de difusão iônica em relação à densidade de corrente e permitiram cálculo de capacitância, sendo o máximo valor obtido 428 F.g⁻¹. Espectroscopia de impedância eletroquímica reafirmou o comportamento do material.

5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Departamento de Química da Universidade Federal do Amazonas pelo aparato estrutural e experimental, através do Laboratório de Eletroquímica e Energia, LEEN, à CNPq, pelo suporte financeiro, e à organização da Semana Acadêmica de Engenharia Química 2016, Manaus.

REFERÊNCIAS

- BISQUERT, J.; COMPTE, A. Theory of electrochemical impedance of anomalous diffusion. **J. Electroanal. Chem.**, v. 499, p.112-120, 2001.
- BARAUSKIENE, I.; VALATKA, E. Synthesis, structure and capacitive properties of cobalt hydroxide films on stainless steel substrates. **Cent. Eur. J. Chem.**, v.12, p.1206-1211, 2014.
- BRETT, C.M.A.; BRETT, A.M.O. **Electrochemistry: Principles, methods and applications**. Nova Iorque: Oxford University Press. Inc., 1993.
- CAO, L.; XU, F.; LIANG, Y.Y.; LI, H.L. Preparation of novel nanocomposite Co(OH)₂/ultrastable Y zeolite and its application as a supercapacitor with high energy density. **Adv. Mater.**, v. 16, p. 1853, 2004.
- CONWAY, B.E. **Electrochemical supercapacitors: scientific fundamentals and technological applications**. New York: Plenum Press, 1999.
- GIDWANI, M.; BHAGWANI, A.; ROHRA, N. Supercapacitors: the near future of batteries. **International Journal of Engineering Inventions**, v.4, p. 22-27, 2014.
- JAGADALE, A.D.; JAMADADE, V.S.; GUND, G.S.; PATIL, B.H.; LOKHANDE, C.D. Potentiodynamically deposited cobalt hydroxide [Co(OH)₂] thin film electrode for

- redox supercapacitor. **Journal of Shivaji University**. v. 41, p. 250-252, 2015.
- LOKHANDE, C.D.; DUBAL, D.P.; JOO, O.S. Metal oxide thin film based supercapacitors. **Curr. Appl. Phys.**, v. 11, p. 255-270, 2011.
- NELSON, P.A.; ELLIOTT, J.M.; ATTARDA, G.S.; OWEN, J.R. Mesoporous nickel/nickel oxide – a nanoarchitected electrode. **Chem. Mater.**, v.14, p. 524-529, 2002.
- SCHARIFKER, B.; HILLS, G. Theoretical and experimental studies of multiple nucleation. **Electrochim. Acta.**, v. 28, p. 879-889, 1983.
- SUN, D.; RILEY, A.E.; CADBY, A.J.; RICHMAN, E.K.; KORLANN, S.D.; TOLBERT, S.H. Hexagonal nanoporous germanium through surfactant-driven self-assembly of Zintl clusters. **Nature.**, v. 441, p. 1126-1130, 2006.
- TSHIFHIWA M.; MASIKHWA, J.K.; DANGBEGNON A.B.; MOSHAWE J.M.; DAMILOLA, M.; FARSHAD, B.; NCHOLU, M. Effect of growth time of hydrothermally grown cobalt hydroxide carbonate on its supercapacitive performance. **Journal of Physical and Chemistry of Solids**. Disponível em <[dx.doi.org/10.1016/j.jpics.2016.03.004](https://doi.org/10.1016/j.jpics.2016.03.004)>. Acesso em 20 de março de 2016.
- XIONG, S.L.; YUAN, C.Z.; ZHANG, M.F.; XI, B.J.; QIAN, Y.T. Controllable synthesis of mesoporous Co₃O₄ nanostructures with tunable morphology for application in supercapacitors. **Chem-Eur. J.**, v. 15, p. 5320-5326, 2009.
- XU, J.; GAO, L.; CAO, J.; WANG, W.; CHEN, Z. Preparation and electrochemical capacitance of cobalt oxide (Co₃O₄) nanotubes as supercapacitor material. **Electrochim. Acta.**, v. 56, p.732– 736, 2010.
- ZHAO, D.D.; BAO, S.J.; ZHOU, W.J. LI, H.L. Preparation of hexagonal nanoporous nickel hydroxide film and its application for electrochemical capacitors. **Electrochem. Commun.**, v. 14, p. 869-874, 2007.