

UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
MESTRADO EM QUÍMICA

Fárlon Felipe Silva Xavier

**Desempenho eletroquímico e caracterização de compósitos condutores
 $MnCo_2O_{4,5}@\text{PPi}$, $Bi_2O_3@\text{PPi}$ e $NTC@\text{Ppi}$ como eletrodos em supercapacitores**

UBERLÂNDIA – MG
FEVEREIRO - 2018

UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
MESTRADO EM QUÍMICA

Fárlon Felipe Silva Xavier

**Desempenho eletroquímico e caracterização de compósitos condutores
MnCo₂O_{4,5}@PPi, Bi₂O₃@PPi e NTC@Ppi como eletrodos em supercapacitores**

Dissertação de Mestrado apresentada ao
programa de **Pós-graduação em Química**
da Universidade Federal de Uberlândia
(UFU) na área de **Eletroquímica aplicada**,
com requisito a obtenção do título de
Mestre em Química.

Orientadora: Dra. Sheila Cristina Canobre.
Co-Orientador: Dr. Fábio Augusto do Amaral.

UBERLÂNDIA – MG
FEVEREIRO – 2018

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Sistema de Bibliotecas da UFU, MG, Brasil.

X3d
2018

Xavier, Fárlon Felipe Silva, 1992-

Desempenho eletroquímico e caracterização de compósitos condutores $MnCo2O4,5@PPi$, $Bi2O3@PPi$ e $NTC@PPi$ como eletrodos em supercapacitores / Fárlon Felipe Silva Xavier. - 2018.

60 f. : il.

Orientadora: Sheila Cristina Canobre.

Coorientador: Fábio Augusto do Amaral.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Uberlândia, Programa de Pós-Graduação em Química.

Disponível em: <http://dx.doi.org/10.14393/ufu.di.2018.269>

Inclui bibliografia.

1. Química - Teses. 2. Polímeros condutores - Teses. 3. Nanotubos de carbono - Teses. 4. Bismuto - Teses. 5. Capacitores. I. Canobre, Sheila Cristina. II. Amaral, Fábio Augusto do. III. Universidade Federal de Uberlândia. Programa de Pós-Graduação em Química. IV. Título.

CDU: 54

Maria Salete de Freitas Pinheiro – CRB6/1262



**SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL
MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**



**Ata da defesa de DISSERTAÇÃO DE MESTRADO junto ao Programa de Pós-Graduação em
Química, do Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia
DEFESA DE DISSERTAÇÃO DE MESTRADO ACADÊMICO, NÚMERO 276/PPQUI.**

DATA: 20/02/2018

DISCENTE: Fárlon Felipe Silva Xavier

MATRÍCULA: 11612QMI002

TÍTULO DO TRABALHO: Desempenho eletroquímico e caracterização de compósitos condutores MnCo₂O_{4,5}@PPI, Bi₂O₃@PPI e NTC@PPI como eletrodos em supercapacitores.

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: Química

LINHA DE PESQUISA: Eletroquímica Aplicada

PROJETO DE PESQUISA DE VINCULAÇÃO: Desempenho eletroquímico de compósitos de polímeros condutores obtidos via síntese template como cátodos em baterias secundárias em lítio

Às treze horas do dia vinte de fevereiro do ano dois mil e dezoito, no(a) Auditório Prof. Dr. Manuel Gonzalo Hernández-Terrones, piso superior do Bloco 51 no Campus Santa Mônica, reuniu-se a Banca Examinadora composta pelo Prof. Dr. João Marcos Madurro, Universidade Federal de Uberlândia, Prof. Dr. Mário Godinho Junior, Universidade Federal de Goiás e Profª Dra. Sheila Cristina Canobre, professor(a) orientador(a) e presidente da mesa. Iniciando os trabalhos, o(a) presidente da mesa apresentou o(a) candidato(a) e a Banca Examinadora, agradeceu a presença do público e discorreu sobre as normas e critérios para a realização desta sessão, baseadas no Regulamento do Programa PPQUI. Em seguida, o(a) presidente da mesa concedeu a palavra ao(à) candidato(a) para a exposição do seu trabalho e, em sequência, aos examinadores, em ordem sucessiva, para arguir o(a) apresentador(a). A duração da apresentação e o tempo de arguição e resposta deram-se conforme as normas do Programa. Ultimada a arguição, desenvolvida dentro dos termos regimentais, a Banca, em sessão secreta, atribuiu os conceitos finais e OU provou o(a) candidato(a). Por sugestão da Banca Examinadora, o título do trabalho será

Esta defesa de Dissertação de Mestrado Acadêmico é parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre. O competente diploma será expedido após cumprimento do estabelecido nas normas do Programa, legislação e regulamentação internas da UFU. As correções observadas pelos examinadores deverão ser realizadas no prazo máximo de 30 dias. Nada mais havendo a tratar, deu-se por encerrada a sessão às 18 horas e 15 minutos e lavrada a presente ata, que após lida e aprovada, foi assinada pela Banca Examinadora.

Prof. Dr. João Marcos Madurro

Prof. Dr. Mário Godinho Junior

Profª Dra. Sheila Cristina Canobre

AGRADECIMENTOS

Agradeço a **Deus** pela força e proteção que me permitira suportar todas as barreiras e desafios presentes durante a realização das atividades, e que graças a ele permaneci firme e forte, e com a cabeça erguida.

A toda a minha família materna, em especial a minha querida avó **Maria Aparecida**, pela grande força que me proporcionou nesta difícil jornada que, graças a Deus, aconteceu da melhor maneira possível. A minha querida mãe **Viviane Abadia**, que esteve me auxiliando e cuidando de mim, e meu querido irmão **Ademar X. Neto** e ao **Alex R. Campos** por me apoiarem e incentivarem nas lutas do dia-a-dia.

A professora Dra. **Sheila Canobre** e ao professor Dr. **Fábio Amaral** pela grande confiança, pelo enorme apoio e pela paciência em me orientar nas realizações dos trabalhos feitos na graduação, e no mestrado. Agradeço ao mestrando **Carlos Bruziquesi** (UFOP) pela amizade, ajuda e colaboração durante a realização de trabalhos neste período 2016-2018.

Ao grupo LAETE (Laboratório de Armazenamento de Energia e Tratamento de Efluente), por me auxiliarem no desenvolvimento de minha pesquisa, em especial o mestre **Wélique Fagundes** pela amizade e companheirismo na pesquisa. Meus agradecimentos ao professor Dr. **José M. Rosolen** – USP/Ribeirão Preto pelas colaborações e pelos ensinamentos proporcionados durante a realização do presente trabalho.

RESUMO

Os revestimentos de materiais micro e nanoestruturados vêm como alternativa para produção de eletrodos em supercapacitores com aumentos significativos na capacidade de armazenamento de energia. No presente trabalho partículas de $\text{MnCo}_2\text{O}_{4,5}$, Bi_2O_3 e nanotubos de carbono (NTC) foram revestidas pelo polipirrol (PPi) e investigado as propriedades eletroquímicas dos compósitos resultantes para aplicação em capacitores híbridos. Os difratogramas de raios X dos óxidos mostraram picos de difração bem definidos, os quais foram indexados à fase cúbica do $\text{MnCo}_2\text{O}_{4,5}$, e à fase monoclinica do $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$. As imagens de MEV mostraram revestimento das partículas dos óxidos ($\text{MnCo}_2\text{O}_{4,5}$, $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$) e do NTC pelo PPi. A partir das caracterizações eletroquímicas pode-se concluir que os compósitos apresentaram intensificação de suas propriedades com valores de capacidade específica ($\sim 510,40 \text{ F g}^{-1}$), potência específica ($\sim 16,66 \text{ kW kg}^{-1}$), energia específica ($\sim 163,33 \text{ Wh kg}^{-1}$) e eficiência coulômbica ($\sim 96,30\%$). Portanto, os compósitos híbridos são materiais promissores como eletrodos em capacitores híbridos.

Palavras-chaves: *Química, Polímeros condutores, Nanotubos de carbono, Bismuto e Capacitores.*

ABSTRACT

The coatings of microstructure and nanostructure materials are alternative for electrodes in supercapacitors with significant increases in values of energy-storage capacity. In the present work the $\text{MnCo}_2\text{O}_{4.5}$, Bi_2O_3 particles and carbon nanotubes (CNT) coated by polypyrrole (PPy) and the influence on the electrochemical properties of the resulting composites for application in hybrid capacitors was investigated. The X-ray diffractograms of the oxides showed well-defined diffraction peaks, which were indexed to the cubic phase of $\text{MnCo}_2\text{O}_{4.5}$, and to the monoclinic phase to $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$. SEM images showed oxide particles ($\text{MnCo}_2\text{O}_{4.5}$, $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$) and CNT coated by PPy. From the electrochemical characterization techniques, it can be concluded that the composites showed an intensification of their properties with values of specific capacitance ($\sim 510.40 \text{ F g}^{-1}$), specific power ($\sim 16.66 \text{ kW kg}^{-1}$), specific energy ($\sim 163.33 \text{ W h kg}^{-1}$) and coulomb efficiency ($\sim 96.30\%$). Therefore, hybrid composites are promising materials as electrodes in hybrid capacitors.

Keywords: *Chemical, Conducting polymers, Carbon nanotubes, Bismuth and Capacitors.*

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.	Exemplificação da reação topotática de inserção, extração e substituição de íons à estrutura de óxidos. <i>Fonte:</i> adaptado de XIONG et al., (2017).-----	2
Figura 2.	Estrutura monoclinica do α - Bi_2O_3 . <i>Fonte:</i> retirada de PEREIRA et al., (2014). -----	4
Figura 3.	Estruturas e dimensões dos NTC em (a) NTCPS e em (b) NTCPM. <i>Fonte:</i> adaptado de TAN et al. (2014). -----	5
Figura 4.	Fórmulas estruturais dos principais polímeros condutores e suas faixas de condutividades. <i>Fonte:</i> adaptado de MENEZES, (2007). -----	7
Figura 5.	Representação esquemática das aplicações dos polímeros condutores. <i>Fonte:</i> retirado de MATTOSO, (1996). -----	8
Figura 6.	Defeitos estruturais que podem ocorrer na cadeia polimérica do PPi. <i>Fonte:</i> adaptado de MAIA et al., (2000). -----	9
Figura 7.	Ilustração esquemática de: (A) NiCo_2O_4 revestidos pelo PPi após sucessivas ciclagens de carga e descarga e (B) matrizes de NiCo_2O_4 na ausência do PPi durante as sucessivas ciclagens (deformação da estrutura do óxido). <i>Fonte:</i> adaptada de HU et al., (2015). -----	10
Figura 8.	Diagrama de Ragone dos principais dispositivos de armazenamento e conversão de energia. <i>Fonte:</i> adaptada de HOLMBERG et al. (2014). -----	13
Figura 9.	Ilustrações dos tipos de capacitores eletroquímicos em: (a) CDCEs e em (b) PCts. <i>Fonte:</i> adaptado do site <i>Energize Corporation</i> . -----	14
Figura 10.	Esquema representativo da funcionalização do NTC em meio ácido de $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ (50% V/V). <i>Fonte:</i> adaptada de TAN et al. (2014). -----	22
Figura 11.	Esquema ilustrativo do mecanismo de interação do PPi com os NTC funcionalizados. -----	23
Figura 12.	Imagens de MEV com amplificação de 10000 vezes de (a) $\text{MnCo}_2\text{O}_{4,5}$ e (b) α - Bi_2O_3 , e (c) NTC. -----	24
Figura 13.	Difratogramas de raios X de: (a) $\text{MnCo}_2\text{O}_{4,5}$ e (b) α - Bi_2O_3 . -----	26
Figura 14.	Espectro de FT-IR do NTC funcionalizado. -----	27
Figura 15.	Mecanismo de reação da eletropolimerização do polipirrol. <i>Fonte:</i>	

adaptado de VALENTE, (2014). -----	28
Figura 16. Voltamogramas cíclicos realizados a 50 mV s ⁻¹ em KCl 1 mol L ⁻¹ de (a) Pt/PPi, (b) Pt/MnCo ₂ O _{4,5} @PPi e (c) Pt/α-Bi ₂ O ₃ @PPi. -----	30
Figura 17. Cronoamperogramas realizados a 0,80 V em Acetonitrila + 2% de água contendo 0,1 mol L ⁻¹ do eletrólito LiClO ₄ até carga anódica de 100 mC de (a) Pt/PPi e Pt/NTC@PPi e (b) ilustração das regiões da curva que ocorrem os eventos de crescimento do PPi. -----	31
Figura 18. Imagens de MEV com amplificação de 10000 vezes de: (a) PPi, (b) MnCo ₂ O _{4,5} @PPi, (c) α-Bi ₂ O ₃ @PPi e (d) NTC@PPi. -----	33
Figura 19. Espectros de Raman de: MnCo ₂ O _{4,5} e MnCo ₂ O _{4,5} @PPi em (a) e α-Bi ₂ O ₃ e α-Bi ₂ O ₃ @PPi em (b). -----	35
Figura 20. Espectros de FT-IR do NTC@PPi, PPi e NTC. -----	37
Figura 21. Voltamogramas cíclicos realizados a 50 mV s ⁻¹ em Na ₂ SO ₄ 1 mol L ⁻¹ dos eletrodos de Pt/MnCo ₂ O _{4,5} e Pt/MnCo ₂ O _{4,5} @PPi em (a) e Pt/α-Bi ₂ O ₃ e Pt/α-Bi ₂ O ₃ @PPi em (b). -----	38
Figura 22. Voltamogramas cíclicos realizados a 50 mV s ⁻¹ em EC/DMC contendo 1 mol L ⁻¹ de LiClO ₄ dos eletrodos de Pt/PPi, Pt/NTC e Pt/NTC@PPi. -----	39
Figura 23. Curvas de carga/descarga galvanostáticas para o 50º ciclo realizado a 7,0 A g ⁻¹ em Na ₂ SO ₄ 1 mol L ⁻¹ no intervalo de -0,30 a 0,70 V vs. Ag _(s) /AgCl _(s) /Cl ⁻ _(aq) dos eletrodos de Pt/MnCo ₂ O _{4,5} @PPi (0,10 mg) e Pt/α-Bi ₂ O ₃ @PPi (0,10 mg). -----	42
Figura 24. Curvas de carga/descarga galvanostáticas para o 50º ciclo realizados a 12,0 A g ⁻¹ em EC/DMC contendo 1 mol L ⁻¹ de LiClO ₄ no intervalo de -0,79 a 0,49 V do eletrodo de Pt/NTC@PPi (0,10 mg). -----	43
Figura 25. Diagrama de Nyquist ideal para um polímero eletroativo. <i>Fonte:</i> BARSOUKOV e MACDONALD, (2005). -----	45
Figura 26. Diagramas de Nyquist dos eletrodos: (a) Pt/MnCo ₂ O _{4,5} , Pt/PPi e Pt/MnCo ₂ O _{4,5} @PPi e (b) Pt/α-Bi ₂ O ₃ , Pt/PPi e Pt/α-Bi ₂ O ₃ @PPi. -----	45
Figura 27. Diagramas de Nyquist dos eletrodos Pt/NTC, Pt/PPi e Pt/NTC@PPi. -----	46
Figura 28. Diagramas de Nyquist dos eletrodos Pt/MnCo ₂ O _{4,5} @PPi, Pt/α-Bi ₂ O ₃ @PPi e Pt/NTC@PPi. -----	46

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.	Parâmetros de célula unitária calculados dos óxidos $MnCo_2O_{4,5}$ e $\alpha\text{-}Bi_2O_3$, utilizando o programa <i>Unit cell parameters</i> . -----	27
Tabela 2.	Valores de cargas totais dos eletrodos de $Pt/MnCo_2O_{4,5}@\text{PPi}$, $Pt/\alpha\text{-}Bi_2O_3@\text{PPi}$ e $Pt/\text{NTC}@\text{PPi}$ e dos eletrodos contendo os óxidos e o NTC. -----	40
Tabela 3.	Porcentagens do processo de descarga dos eletrodos $Pt/MnCo_2O_{4,5}@\text{PPi}$, $Pt/\alpha\text{-}Bi_2O_3@\text{PPi}$ e $Pt/\text{NTC}@\text{PPi}$ obtidos pela intersecção dos gráficos de carga e descarga. -----	43
Tabela 4.	Valores de capacidade, carga total, potência, energia específicas e eficiência coulombica para o 50º ciclo e dos eletrodos de $Pt/MnCo_2O_{4,5}@\text{PPi}$, $Pt/\alpha\text{-}Bi_2O_3@\text{PPi}$ e $Pt/\text{NTC}@\text{PPi}$. -----	47
Tabela 5.	Comparação entre valores de capacidades para óxidos e compósitos reportados na literatura. -----	48

LISTA DE ABREVIATURAS

AC	<i>Alternating current</i> ou Corrente alternada
C	Capacitância
CDCEs	Capacitores de dupla camada elétrica
CDG	Carga/descarga galvanostática
CHs	Capacitores híbridos
DMC	Carbonato de dimetileno ou dimetilcarbonato
DRX	Difratoimetria de raios X
EC	Carbonato de etileno ou etilcarbonato
EDS	Sistema de energia dispersiva de raios X
EfC	Eficiência coulombica
EIE	Espectroscopia de impedância eletroquímica
FT-IR	Infravermelho por Transformada de Fourier
LIBs	<i>Lithium ion batteries</i> ou Baterias de íons Lítio
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MWCNT	<i>Multi-wall carbon nanotubes</i>
NTC	Nanotubos de carbono
NTCPM	Nanotubos de carbono de parede múltipla
NTCPS	Nanotubos de carbono de parede simples
OMTs	Óxidos mistos ternários
P	Potência específica
PAni	Polianilina
PCs	Polímeros condutores
PCts	Pseudocapacitores
PPi	Polipirrol
PTf	Politiofeno
R_{ct}	Resistência à transferência de carga
R_l	Resistência limite
R_s	Resistência ôhmica
SWCNT	<i>Single-wall carbon nanotubes</i>
U	Energia específica
VC	Voltametria cíclica
V_s	<i>Versus</i>

SUMÁRIO

1 – INTRODUÇÃO	1
1.1. Óxidos mistos ternários (OMTs)	1
1.2. Óxido de Bismuto III (Bi_2O_3)	3
1.3. Nanotubos de carbono (NTC)	5
1.4. Polipirrol (PPi)	6
1.5. Vantagens da produção de compósitos poliméricos	9
1.6. Supercapacitores	12
2 – OBJETIVOS	15
2.1. Objetivo geral	15
2.2. Objetivos específicos	15
3 - PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	16
3.1. Sínteses dos óxidos e funcionalização dos NTC	16
3.1.1. Síntese de $MnCo_2O_{4,5}$	16
3.1.2. Síntese química do Bi_2O_3	16
3.1.3. Funcionalização dos NTCs	16
3.2. Preparação dos eletrodos	17
3.2.1. Eletrodos $Pt/MnCo_2O_{4,5}$ e Pt/Bi_2O_3	17
3.2.2. Eletrodos Pt/PPi, $Pt/MnCo_2O_{4,5}@\text{PPi}$ e $Pt/Bi_2O_3@\text{PPi}$	17
3.2.3. Eletrodos Pt/NTC e $Pt/NTC@\text{PPi}$	17
3.3. Caracterizações estrutural, morfológica e espectroscópica dos materiais em estudo	18
3.3.1. Caracterização morfológica por microscopia eletrônica de varredura (MEV)	18
3.3.2. Caracterização estrutural por difratometria de raios X (DRX)	18
3.3.3. Caracterização espectroscópica do $MnCo_2O_{4,5}$ ou Bi_2O_3, PPi e $MnCo_2O_{4,5}@\text{PPi}$ ou $Bi_2O_3@\text{PPi}$ por Espalhamentos Raman	18
3.3.4. Caracterização espectroscópica do NTC, PPi e $NTC@\text{PPi}$ na região do Infravermelho médio com Transformada de Fourier (FT-IR)	18
3.4. Caracterização eletroquímica dos eletrodos	19
3.4.1. Caracterização eletroquímica dos eletrodos de $Pt/MnCo_2O_{4,5}$, Pt/Bi_2O_3, $Pt/MnCo_2O_{4,5}@\text{PPi}$ e $Pt/Bi_2O_3@\text{PPi}$ em meio aquoso.	19
3.4.2. Caracterização eletroquímica dos eletrodos de Pt/NTC, Pt/PPi e $Pt/NTC@\text{PPi}$ em meio orgânico	19

3.4.3.	<i>Caracterização eletroquímica por Espectroscopia de impedância eletroquímica</i>	19
3.5.	Avaliação dos eletrodos para a aplicação em supercapacitores	20
4 –	RESULTADOS E DISCUSSÃO	20
4.1.	Sínteses dos óxidos e funcionalização dos NTC	20
4.1.1.	<i>Síntese de $MnCo_2O_{4,5}$</i>	20
4.1.2.	<i>Síntese química do Bi_2O_3</i>	21
4.1.3.	<i>Funcionalização dos NTC</i>	22
4.2.	Caracterizações morfológica e estrutural das matrizes hospedeiras	23
4.2.1.	<i>Caracterização morfológica das matrizes hospedeiras por microscopia eletrônica de varredura (MEV)</i>	23
4.2.2.	<i>Caracterização estrutural por DRX dos óxidos $MnCo_2O_{4,5}$ e Bi_2O_3</i>	24
4.2.3.	<i>Caracterização espectroscópica por FT-IR do NTC funcionalizado</i>	27
4.3.	Preparação dos eletrodos $Pt/MnCo_2O_{4,5}@\text{PPi}$, $Pt/\alpha\text{-}Bi_2O_3@\text{PPi}$ e $Pt/NTC@\text{PPi}$	28
4.3.1.	<i>Síntese eletroquímica do PPi em meio aquoso, eletrodos $Pt/MnCo_2O_{4,5}@\text{PPi}$ e $Pt/\alpha\text{-}Bi_2O_3@\text{PPi}$</i>	29
4.3.2.	<i>Síntese eletroquímica do PPi em meio orgânico, eletrodo $Pt/NTC@\text{PPi}$</i>	31
4.4.	Caracterizações morfológica e espectroscópica dos eletrodos Pt/PPi, $Pt/MnCo_2O_{4,5}@\text{PPi}$, $Pt/\alpha\text{-}Bi_2O_3@\text{PPi}$ e $Pt/NTC@\text{PPi}$	32
4.4.1.	<i>Caracterização morfológica dos eletrodos contendo o PPi e os compósitos híbridos condutores por microscopia eletrônica de varredura (MEV)</i>	32
4.4.2.	<i>Caracterização espectroscópica dos eletrodos contendo o PPi e os compósitos híbridos condutores por Raman e por FT-IR</i>	33
4.5.	Caracterização eletroquímica dos eletrodos	37
4.5.1.	<i>Estabilidade eletroquímica dos eletrodos $Pt/MnCo_2O_{4,5}@\text{PPi}$, $Pt/\alpha\text{-}Bi_2O_3@\text{PPi}$ e $Pt/NTC@\text{PPi}$ vs. $Ag_{(s)}/AgCl_{(s)}/Cl^-_{(aq)}$ por VC</i>	37
4.5.2.	<i>Testes de carga e descarga eletroquímica dos eletrodos $Pt/MnCo_2O_{4,5}@\text{PPi}$, $Pt/\alpha\text{-}Bi_2O_3@\text{PPi}$ e $Pt/NTC@\text{PPi}$ vs. $Ag_{(s)}/AgCl_{(s)}/Cl^-_{(aq)}$ por Cronopotenciometria galvanostática</i>	40
4.5.3.	<i>Caracterização eletroquímica por Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE)</i>	44
4.6.	Avaliação dos eletrodos para aplicações em supercapacitores	47
5 –	CONCLUSÕES	49
6 –	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	50

1 – INTRODUÇÃO

1.1. Óxidos mistos ternários (OMTs)

Os óxidos mistos ternários (OMTs) são típicos óxidos de metais de transição constituídos por centros metálicos com diferentes estados de oxidação (M^{II} e M^{III} , por exemplo), no qual o acoplamento de duas espécies pode render aos OMTs propriedades redox que são benéficas para aplicações eletroquímicas, principalmente como materiais catódicos em baterias ou eletrodos em pseudocapacitores. Além disso, as várias combinações entre cátions resultam na possibilidade de manipulação das propriedades físicas e químicas nesses materiais (LI et al., 2014).

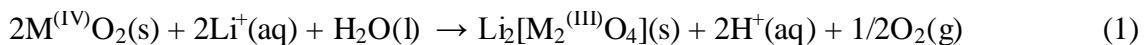
O espinélio de Cobalto (Co_3O_4), um exemplo de OMTs, cujos átomos de Co^{3+} e Co^{2+} ocupam as posições octaédrica e tetraédrica, respectivamente, apresentam propriedades redox superiores aos demais óxidos para aplicação em dispositivos eletrônicos de armazenamento de energia (KUMAR, SUBRAMANIA e BALAKRISHNAN, 2014); (VIJAYAKUMAR et al., 2013); (KRISHNAN, RAHIM e JOSE, 2016). No entanto, esses materiais apresentam alto custo de produção devido à baixa abundância de Cobalto na crosta terrestre (<10 ppm), baixa condutividade eletrônica (10^{-3} - 10^{-4} S cm $^{-1}$) e deformação da estrutura cristalina do óxido após processos de carga e descarga (KRISHNAN, RAHIM e JOSE, 2016).

Desta forma uma das maneiras de minimizar as limitações do Cobalto, sem perder as propriedades vantajosas de aplicação do Co_3O_4 , é a substituição do Co^{2+} por outro metal divalente formando os MCo_2O_4 (onde, $M = Mn, Ni, Cu, Mg, Ca$, dentre outros) (KRISHNAN, RAHIM e JOSE, 2016); (JIN et al., 2016); (ZHANG et al., 2016).

Os mecanismos de armazenamento de energia que ocorrem nos OMTs são provenientes de reações de oxidação e redução no interior da estrutura cristalina do óxido, pela transferência eletrônica nos metais e da intercalação de íons para balanceamento de carga, visando manter a eletroneutralidade do sistema.

A estrutura dos OMTs é muito atrativa quando se trata de reações de intercalação e desintercalação de íons lítio (Li^+), pois apresenta sítios tetraédricos e octaédricos para a difusão do Li^+ e uma rede de vacâncias e interstícios que permite a compensação de cargas através da variação do estado de oxidação de um dos átomos do retículo cristalino, sem que haja alterações na estrutura da rede cristalina, a qual é

denominada de *reação topotática*, conforme a Equação 1 (NITTA, 1984 *apud* SILVA, 2014):



Para a exemplificação do que ocorre durante a reação topotática de inserção de íons (conforme a Eq. 1), bem como as substituições e extrações topotáticas, são mostradas na Figura 1 as mudanças nas estruturas com a incorporação de íons Na^+ (XIONG et al., 2017). Isto faz com que a aplicação dos OMTs seja interessante e benéfica para dispositivos de armazenamento e conversão de energia.

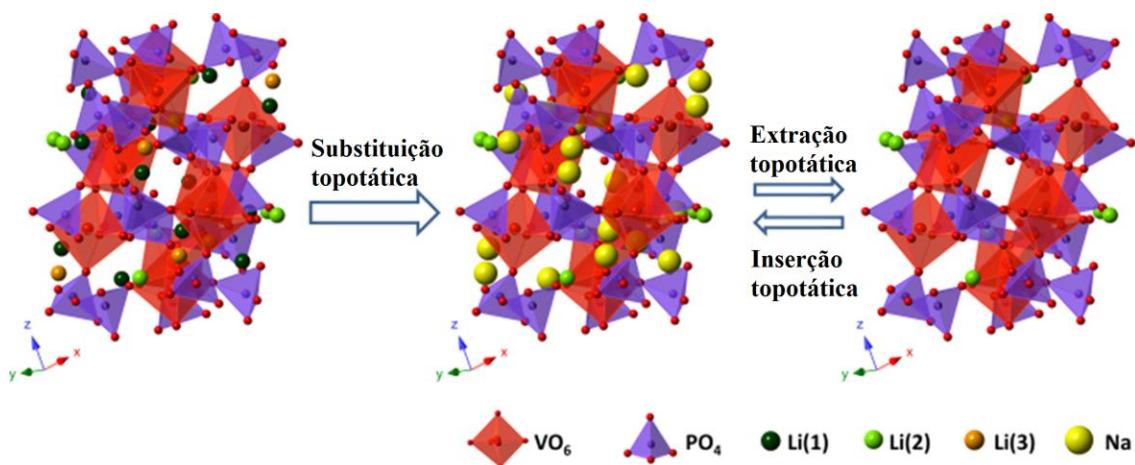


Figura 1. Exemplificação da reação topotática de inserção, extração e substituição de íons à estrutura de óxidos. *Fonte:* adaptado de XIONG et al., (2017).

Entretanto, o estudo acerca dos OMTs para outros dispositivos eletrônicos de armazenamento e conversão de energia, tal como em eletrodos para supercapacitores, também tem mostrado excelentes capacidades de armazenamento de carga e respostas eletroquímicas satisfatórias para tais aplicações (HU et al., 2015), cujos valores de capacidade, potência e energia específicas são consideráveis e promissoras para a utilização como eletrodos em supercapacitores (KUMAR, SUBRAMANIA e BALAKRISHNAN, 2014); (VIJAYAKUMAR et al., 2013); (KRISHNAN, RAHIM e JOSE, 2016); (ZHANG et al., 2016), principalmente como **catodos**.

Dentre os OMTs o óxido de manganês e cobalto superoxidado ($MnCo_2O_{4,5}$) tem-se destacado na aplicação como eletrodos em supercapacitores (LI et al., 2014); (HAO et al., 2015); (LI et al., 2015), cujo processo redox ocorre pela transferência de

dois elétrons, pela oxidação reversível de Mn (II) a Mn (IV) passando de e de Co (II) a Co (III), em meio aquoso básico (reagindo com OH⁻ formando oxiidróxido de Mn e Co, e posterior dióxido de Mn), o que contribui com o aumento no armazenamento de energia, **provocando uma pseudocapacitância no eletrodo**, de acordo com as reações apresentadas nas Equações 2 e 3 (HAO et al., 2015).



Ao se analisar as possíveis reações que ocorrem nos óxidos mistos, algumas alterações nos OMTs são feitas a fim de melhorar as propriedades destes, destacando a oxidação, como exemplo, o MnCo₂O_{4,5} (LI et al., 2014); (HAO et al., 2015); (LI et al., 2015) que tem sido muito estudado para a aplicação como eletrodos em supercapacitores; ou por dopagens dos OMTs na formação de óxidos estequiométricos/não estequiométricos com propriedades superiores quando comparado aos óxidos ternários puros (LI et al., 2014); (NAYAK et al., 2016); (TOPRAKCI et al., 2013).

1.2. Óxido de Bismuto III (Bi₂O₃)

O óxido de bismuto III (Bi₂O₃) é um semicondutor versátil para a aplicação em dispositivos eletrônicos de armazenamento e conversão de energia, pois apresenta excelentes propriedades para tais aplicações, sendo elas: boa estabilidade química e eletroquímica, valores de *band gap* relativamente baixos para semicondutores, os quais variam de 2,00 a 3,96 eV (SU et al., 2014) e altos valores de potência e capacidade específicas, de 850 W kg⁻¹ e 40 Wh kg⁻¹, respectivamente (ZHENG et al., 2010).

O estudo do Bi₂O₃ como eletrodo positivo (ZHENG et al., 2010); (SU et al., 2014); (HUANG et al., 2016); (LI, WU e ZAN, 2015); (SENTHILKUMAR et al., 2014) é devido ao seu mecanismo de armazenamento de energia ser por processos de oxidação e redução (de -0,40 V e -0,70 V *vs.* Ag_(s)/AgCl_(s)/Cl⁻_(aq), respectivamente) que combinado com a elevada área superficial específica, promove uma alta capacidade para o eletrodo resultante (GUJAR et al., 2006).

O Bi₂O₃ é um composto complexo que apresenta cinco polimorfismos principais, sendo elas: α -Bi₂O₃ (monoclínico), fase estável à temperatura inferior a 800 °C; δ -Bi₂O₃ (cúbico), fase estável à temperatura superior a 800 °C; β -Bi₂O₃

(tetragonal); γ - Bi_2O_3 (CCC); e ω - Bi_2O_3 (triclínico), fases metaestáveis, as quais perdem estabilidade com pequenas perturbações no sistema (SU et al., 2014); (HUANG et al., 2016); (FARSI et al., 2014) e podem ser obtidos por dois métodos, pela **síntese química** e pela **síntese eletroquímica**.

Dentre as fases estáveis e metaestáveis do Bi_2O_3 , a de maior interesse para dispositivos eletrônicos de armazenamento e conversão de energia é a monoclínica, correspondente ao α - Bi_2O_3 , uma vez que esta estrutura é estável em baixas temperaturas (SU et al., 2014) sendo mais viável e econômica a sua obtenção. Esse óxido apresenta átomos de Bismuto hexa e pentacoordenados com átomos de Oxigênio, como mostrado na Figura 2 (PEREIRA et al., 2014).

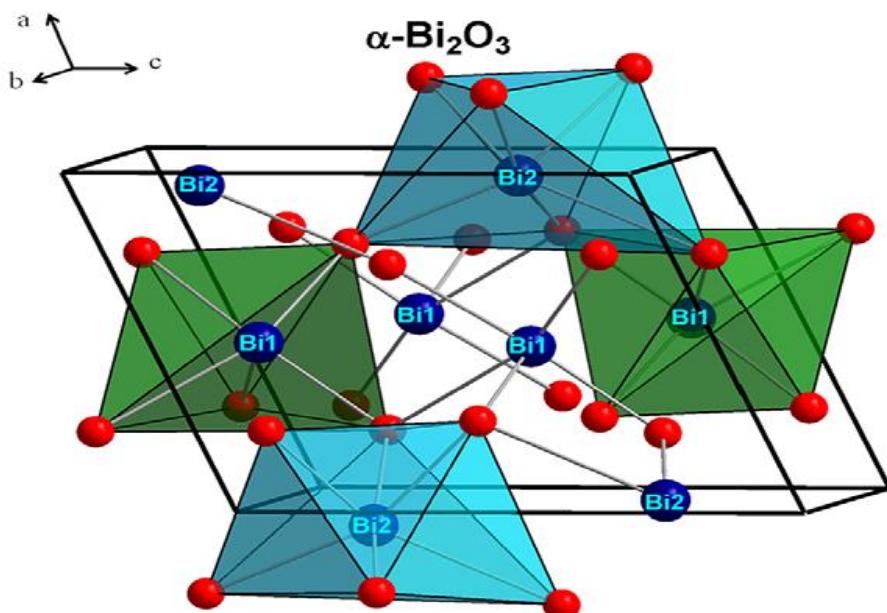


Figura 2. Estrutura monoclínica do α - Bi_2O_3 . *Fonte:* retirada de PEREIRA et al., (2014).

O mecanismo de formação do Bi_2O_3 pela *síntese química* não é tão bem elucidada na literatura. Já a *síntese eletroquímica* deste óxido é relatada como sendo a redução do ânion nitrato (NO_3^-) a nitrito (NO_2^-) em uma solução de deposição com formação direta de íons OH^- (Equação 4) que reagem com Bi^{3+} para formar o cátion $\text{Bi}(\text{OH})_2^+$, o qual é crucial para a formação do Bi_2O_3 (Equação 5). Este último é formado pela reação de precipitação entre o cátion $\text{Bi}(\text{OH})_2^+$ e os íons OH^- (Equação 6) (ZHENG et al., 2010).



1.3. Nanotubos de Carbono (NTC)

Os nanotubos de carbono (NTC) são uma das possíveis formas alotrópicas adotadas por cadeias extensas constituídas exclusivamente de átomos de carbono. Os NTC apresentam estruturas cilíndricas (tubulares) com diâmetros na faixa de nanômetros (nm) e comprimentos que podem variar nas faixas de micrômetros (μm) a centímetros (cm) (ZARBIN, OLIVEIRA, 2013); (LAVALL, 2008).

As estruturas dos NTC mais estudadas são: os nanotubos de carbono de paredes simples (NTCPS) ou do inglês *single-wall carbon nanotubes* (SWCNT), constituídos por apenas uma folha de grafeno enrolada, como mostrado na Figura 3(a); e os nanotubos de carbono de paredes múltiplas (NTCPM) ou do inglês *multi-wall carbon nanotubes* (MWCNT), sendo várias folhas de grafeno enroladas de forma concêntrica em um tubo coaxial (Figura 3(b)), separadas entre si por distâncias semelhantes àquelas adquiridas para as folhas de grafeno presentes no grafite (ZARBIN, OLIVEIRA, 2013); (TERRONES, 2003).

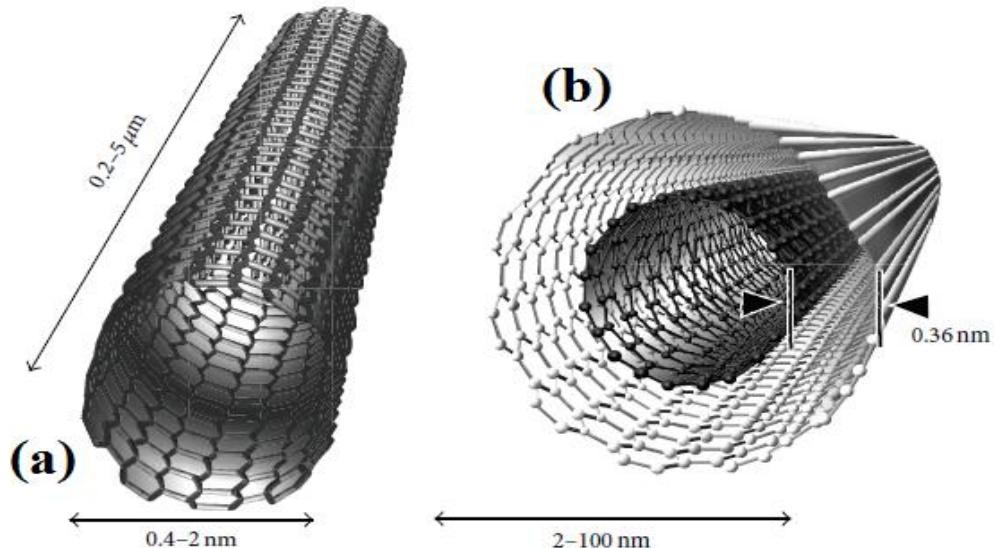


Figura 3. Estruturas e dimensões dos NTC em (a) NTCPS e em (b) NTCPM. *Fonte:* adaptado de TAN et al. (2014).

Os NTC apresentam alta resistência mecânica, boa estabilidade térmica e eletroquímica, alta condutividade térmica (de até 6000 W mK^{-1}) (YU et al., 2000) e elevada área superficial específica (superior a $100 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) (SONG et al., 2016); (AKIEH et al., 2011); (ENDO et al., 2006). Desta maneira o NTC tornou-se um dos materiais mais estudados nos últimos anos para uma infinidade de aplicações técnico-científicas (MAIA et al., 2000); (WANG et al., 2007), o qual se destaca no estudo como eletrodo em supercapacitores ou capacitores eletroquímicos.

A quiralidade dos NTC, principalmente dos NTCPS, depende exclusivamente do eixo no qual as folhas de grafeno se enrolam e é a principal responsável pelas propriedades elétricas presentes nesses materiais (LEITE, 2005). O eixo é definido por dois vetores posicionados na célula unitária do NTC, e que resulta em uma das três possíveis classificações de quiralidade: *zigzag*, *armchair* e *quiral*. Entretanto, na prática, nenhum desses três tipos é preferencialmente formado e nos NTCPM, cada camada apresentará uma quiralidade diferente (BORGES, 2013).

Ao se analisar os NTCPM, por exemplo, estes apresentam características elétricas que variam de semicondutor a metal, apresentando módulo de Young de 0,25-0,95 TPa e uma alta razão comprimento/diâmetro (entre 300-1000) (LAVALL, 2008). Entretanto, a problemática de utilização dos NTC como *matriz hospedeira* para a produção de compósitos poliméricos (NTC/polímero ou NTC@polímero) é a difícil interação entre polímero-NTC, devido à grande quantidade de interações van der Waals que ocorrem ao longo dos tubos, resultando em aglomerados de NTC (LAVALL, 2008).

Para minimizar a interação que ocorre entre os tubos de NTC é realizada a funcionalização química, em meio ácido, da superfície deste material pela adição de grupos hidrofílicos que aumenta a sua dispersão em meio aquoso e interação com diversos materiais por interações mais efetivas como o de ligação de hidrogênio entre grupos carboxílicos presentes no NTC e cadeias poliméricas (SAHOO et al., 2007).

1.4. Polipirrol (PPi)

Os polímeros condutores (PCs) são pertencentes à classe dos polímeros sintéticos e apresentam excelentes propriedades semicondutoras, as quais provêm do longo sistema π conjugado presente em sua estrutura molecular, ou seja, uma alternância de ligações simples e duplas na cadeia polimérica que, por ressonância, possibilita a movimentação de elétrons (KANATZIDIS, 1990); (MAITY e

CHATTERJEE, 2015), cuja condutividade eletrônica chega a ser comparável à de metais como o Ferro e o Cobre ($\sim 10^6 \text{ S cm}^{-1}$) (FAEZ et al., 2000).

Embora o poliacetileno, primeiro polímero condutor estudado, apresente a maior condutividade eletrônica em relação aos demais polímeros condutores, esse possui algumas desvantagens, como: difícil processabilidade, insolubilidade e instabilidade ao ar (NATTA, MAZZANTI e CORRADINI, 1958). Deste modo, outros polímeros condutores passaram a ser intensivamente investigados com o intuito de superar essas limitações, sendo eles, polipirrol (PPi), polianilina (PAni), politiofeno (PTf) e seus derivados (YANG et al., 2016); (LI et al., 2016); (SONG et al., 2016). As fórmulas estruturais de diversos tipos de polímeros condutores e seus valores de condutividade eletrônica estão ilustrados na Figura 4.

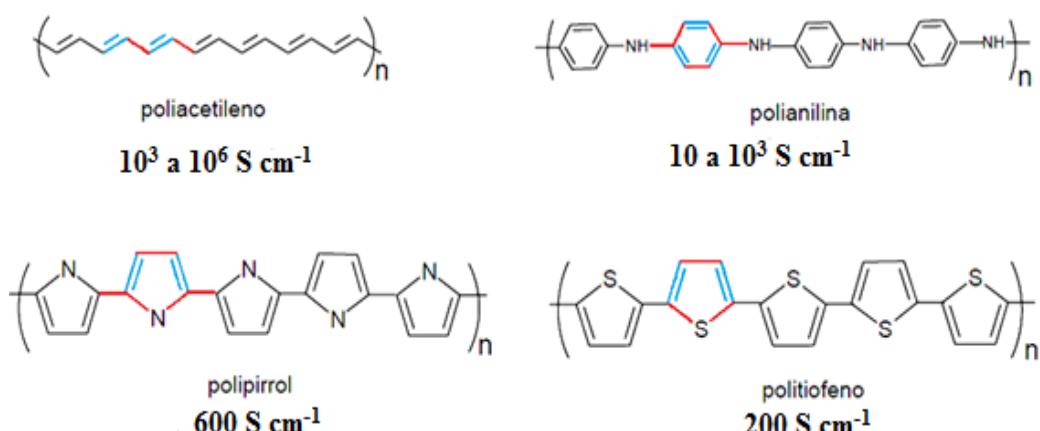


Figura 4. Fórmulas estruturais dos principais polímeros condutores e suas faixas de condutividades. *Fonte:* adaptado de MENEZES, (2007).

Dentre os polímeros condutores, o Polipirrol (PPi) se destaca pelo fato de ser termicamente estável ao ar e em diferentes meios, apresentar boa processabilidade, baixo custo, facilidade de oxidação no processo de polimerização e dopagem. Além disso, o PPi apresenta boa condutividade eletrônica tanto em sua forma oxidada quanto na forma neutra, diferindo dos demais polímeros condutores, como, por exemplo, a PAni que apresenta alta condutividade apenas na forma de sal esmeraldina (OMASTOVÁ e MICUSÍK, 2012). Além disso, a morfologia do PPi é compacta enquanto que o da PAni é porosa, sendo promissor para revestimento efetivo de estruturas cristalinas de materiais inorgânicos e orgânicos.

Após a descoberta das propriedades condutoras, diversos pesquisadores em todo o mundo buscam a utilização dos polímeros condutores na produção de compósitos híbridos a base de materiais orgânicos e/ou inorgânicos para substituição de metais tóxicos ao meio ambiente e ao ser humano, passando a concorrer diretamente com os condutores e semicondutores inorgânicos em inúmeras aplicações, como mostrado na Figura 5.

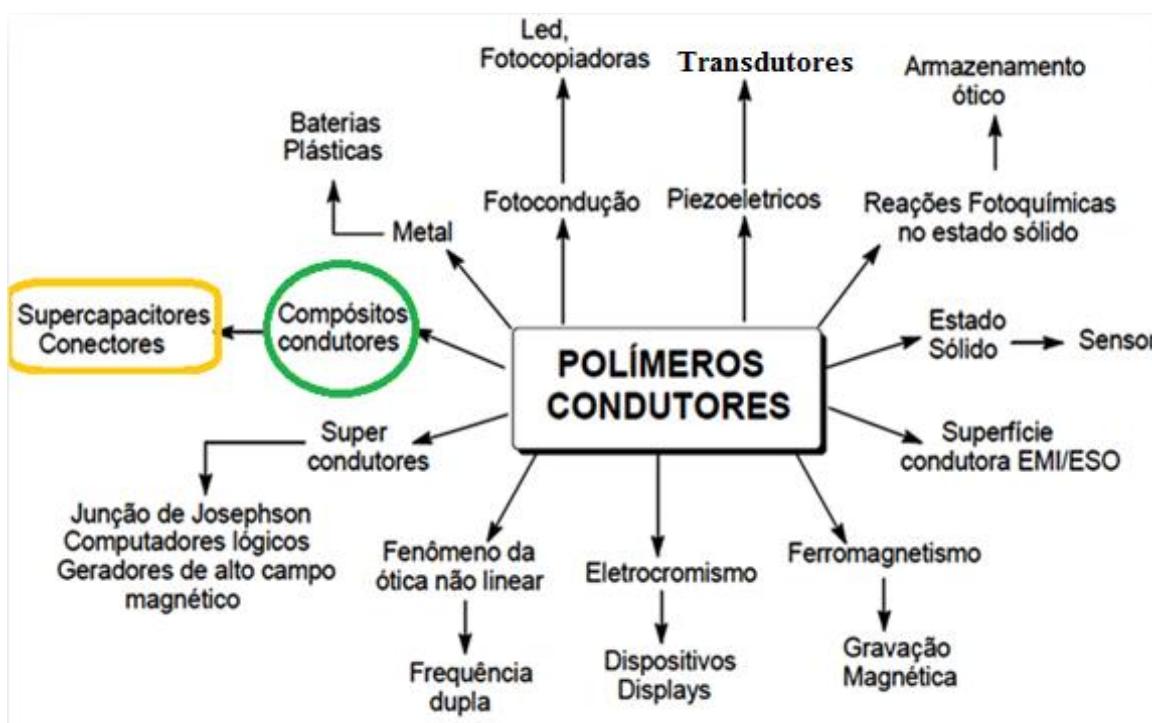


Figura 5. Representação esquemática das aplicações dos polímeros condutores. *Fonte:* retirado de MATTOSO, (1996).

Contudo são encontrados alguns problemas durante e após a síntese do PPi que podem comprometer a sua condutividade, tais como: uma *superoxidação* do polímero condutor, processo de degradação irreversível devido à redução do comprimento e/ou formação de defeitos ao longo da cadeia polimérica do polipirrol. Este fato ocorre quando o potencial aplicado é superior ao necessário para a oxidação do polímero (acima de 1,2 V *vs.* $\text{Ag}_{(s)}/\text{AgCl}_{(s)}/\text{Cl}^{-}_{(aq)}$), ocasionando assim, a quebra da cadeia, formando os oligômeros (MAIA et al., 2000).

Outros problemas que podem ocorrer são a presença de *reticulações*, *defeitos estruturais* e/ou o *ataque de grupos funcionais* presentes no eletrólito que são *incorporados* à estrutura do polímero durante a sua polimerização, impedindo o fluxo

de elétrons e consequentemente a condutividade eletrônica do PPi quando comparado ao polímero linear e sem defeitos. A Figura 6 mostra os defeitos estruturais que podem ocorrer na estrutura polimérica do PPi.

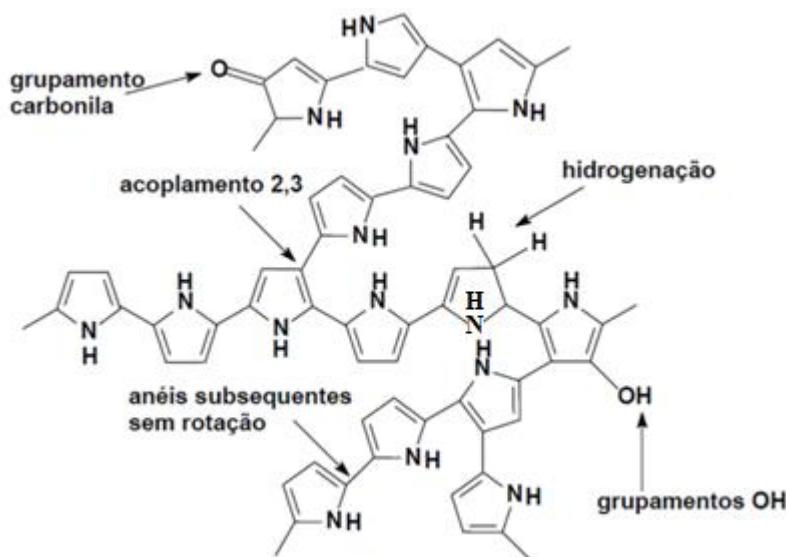


Figura 6. Defeitos estruturais que podem ocorrer na cadeia polimérica do PPi. *Fonte:* adaptado de MAIA et al., (2000).

Os defeitos impedem o fluxo de elétrons π , e o polímero passa a apresentar condutividade inferior àquele linear. Isso ocorre devido à cinética de polimerização ser de difícil controle, e alguns fatores influenciam esse processo, como o tempo, a temperatura, quantidade de monômero, quantidade de agente oxidante, etc.

Os possíveis **defeitos estruturais** presentes na cadeia polimérica são: *ataque à dupla ligação*, com a redução da insaturação, por agentes redutores presentes na solução de síntese; *ataques de grupos hidroxílicos* ou *incorporação de -OH* à estrutura que ocorrem devido à solução aquosa de síntese, o qual sofre *oxidação* transformando o C-OH em C=O; *ataques na posição 2,3 (conformação mais estável)* em vez do ataque 2,5 que proporciona a linearidade do polímero; e *anéis subsequentes sem rotações*.

1.5. Vantagens da produção de compósitos poliméricos

Nos últimos anos o estudo dos denominados núcleo/revestimento (*core/shell* ou *core/sheath*) tem despertado interesse de pesquisadores do mundo inteiro, proporcionando diversos trabalhos sobre tal assunto (HU et al., 2015); (LI et al., 2016); (CHEN et al., 2015); (ZHOU, ZOU e ZHANG, 2016); (PAN et al., 2016); (JI et al.,

2015), especialmente pelo revestimento de óxidos e materiais carbônicos por polímeros condutores (HU et al., 2015); (SONG et al., 2016).

Hu e colaboradores, (2015) estudaram o revestimento de óxidos de NiCo_2O_4 crescidos em substrato de Níquel (pré-tratado), pelo método solvotermal (água/etanol) seguido de calcinação, obtendo filamentos de NiCo_2O_4 , com posterior revestimento pelo PPi que foi sintetizado pelo método químico.

A partir de técnicas eletroquímicas de caracterização, obtiveram valores de densidade de capacidade de $3,49 \text{ F cm}^{-2}$, capacidade específica de 1778 F g^{-1} e eficiência coulômbica de 94,80% após 5000 ciclos para o $\text{Ni}/\text{NiCo}_2\text{O}_4@\text{PPi}$ superiores aos do $\text{Ni}/\text{NiCo}_2\text{O}_4$ ($2,30 \text{ F cm}^{-2}$) em solução aquosa de 6 mol L^{-1} de KOH a 5 mA cm^{-2} .

O aumento significativo das propriedades eletroquímicas e da grande eficiência coulômbica obtida para o eletrodo de $\text{Ni}/\text{NiCo}_2\text{O}_4@\text{PPi}$ foi atribuído ao revestimento dos NiCo_2O_4 pelo PPi, o qual evitou a deformação da estrutura cristalina do NiCo_2O_4 após sucessivas ciclagens de carga e descarga, conforme ilustrado na Figura 7(A) (HU et al., 2015). O PPi proporcionou ao óxido uma boa estabilidade mecânica e um aumento na taxa de transferência de elétrons nos processos redox ($\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$ e $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{4+}$) do NiCo_2O_4 .

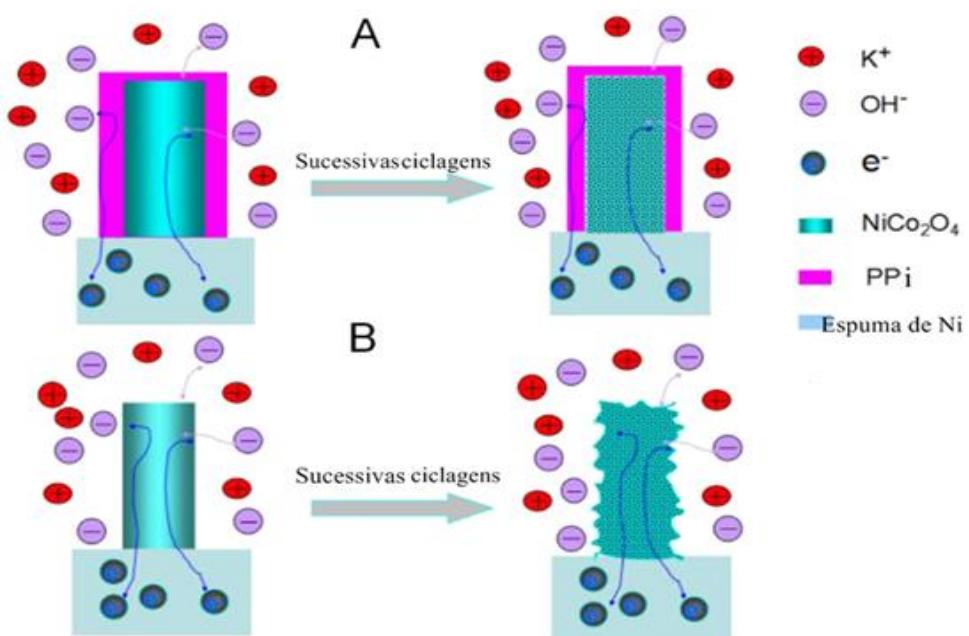


Figura 7. Ilustração esquemática de: (A) NiCo_2O_4 revestidos pelo PPi após sucessivas ciclagens de carga e descarga e (B) matrizes de NiCo_2O_4 na ausência do PPi durante as sucessivas ciclagens (deformação da estrutura do óxido). *Fonte:* adaptada de HU et al., (2015).

Os revestimentos de materiais micro e nanoestruturados vêm como alternativas promissoras para diversas aplicações, os ditos núcleo/revestimento baseados em óxido-óxido ou óxido-polímero tem apresentado aumentos significativos das capacidades de armazenamento de energia pela interação química e/ou física presentes nos materiais individuais.

As melhorias das propriedades mecânicas, térmicas e eletroquímicas são constatadas para os compósitos resultantes, tais como: $\text{CoO}@\text{MnO}_2$ (LI et al., 2016), $\text{NiO}@\text{MnO}_2$ (CHEN et al., 2015), $\text{TiO}_2@\text{MnO}_2$ (ZHOU, ZOU e ZHANG, 2016), $\text{Ag/PANI}@\text{MnO}_2$ (PAN et al., 2016) e NiO@PPi (JI et al., 2015) que atingiram capacidades específicas de até 1835 F g^{-1} à uma densidade de corrente de $1,0 \text{ A g}^{-1}$ após revestimento com o polímero condutor.

No entanto, a associação entre polímeros condutores e NTC vem sendo uma alternativa viável devido à intensificação das propriedades dos compósitos híbridos resultantes em comparação às de seus materiais constituintes (SONG et al., 2016); (AKIEH et al., 2011); (WANG et al., 2007). A elevada área superficial específica do NTC associado às interações polímeros-NTC funcionalizados proporcionam aos compósitos condutores resultantes propriedades promissoras para a aplicação em dispositivos eletrônicos de armazenamento e conversão de energia (CANOBRE et al., 2015); (SONG et al., 2016); (CHEN et al., 2017).

Tal fato encontra-se destacado em uma metodologia de síntese utilizada para minimizar os problemas de defeitos estruturais da cadeia do polipirrol e outros polímeros condutores (como polianilina, politiofeno e seus derivados) especialmente o de *não-linearidade*, são realizadas as sínteses químicas e eletroquímicas do PPi em matrizes hospedeiras, denominando de “*síntese template*”. O seu primeiro relato foi realizado por Dickey em 1949 (DICKEY, 1949), recebendo esta denominação porque os espaços vazios das matrizes são utilizados como molde e determinam a forma, o tamanho e, em alguns casos, a orientação do material sintetizado no seu interior.

Dessa forma, através do controle do tempo de polimerização e da restrição do espaço para o crescimento da cadeia polimérica, obtém-se polímeros condutores em formato de tubos ou filamentos (longo tempo de polimerização) com condutividades de algumas ordens de grandeza superiores aos obtidos convencionalmente (filmes finos ou pó) (LI, ALBERY, 1991).

Portanto, a fim de promover melhorias das propriedades estruturais/morfológicas e, consequentemente, eletroquímicas de compósitos híbridos entre polímero-NTC e polímero-óxidos, neste trabalho pretende-se realizar o estudo sistemático destes materiais como eletrodos em dispositivos de armazenamento de energia, em especial os capacitores híbridos.

1.6. Supercapacitores

O crescente avanço da tecnologia em dispositivos eletrônicos de armazenamento e conversão de energia tem despertado à atenção dos pesquisadores nos últimos anos para materiais de baixo custo, fácil manuseio e processabilidade, inteligentes e sustentáveis, por inovações nas técnicas das metodologias de obtenção (HOLMBERG et al., 2014). Dentre os dispositivos eletrônicos de armazenamento e conversão de energia, os mais estudados são as **células a combustível**, as **baterias de íons lítio (LIBs)** e os **capacitores (eletrolíticos e eletroquímicos)** (WINTER; BRODD, 2004).

Embora esses dispositivos apresentem o mesmo objetivo principal (armazenamento e conversão de energia), os sistemas se diferem pelos materiais empregados e pelo mecanismo de armazenamento de energia, o qual está diretamente ligado a duas de suas propriedades fundamentais: a **densidade de energia** ou **energia específica** e a **densidade de potência** ou **potência específica**. As faixas de valores de energia e potência específicas apresentadas pelos dispositivos de armazenamento e conversão de energia são indicadas em um gráfico denominado de *Ragone plot* ou Diagrama de Ragone, o qual se encontra ilustrado na Figura 8.

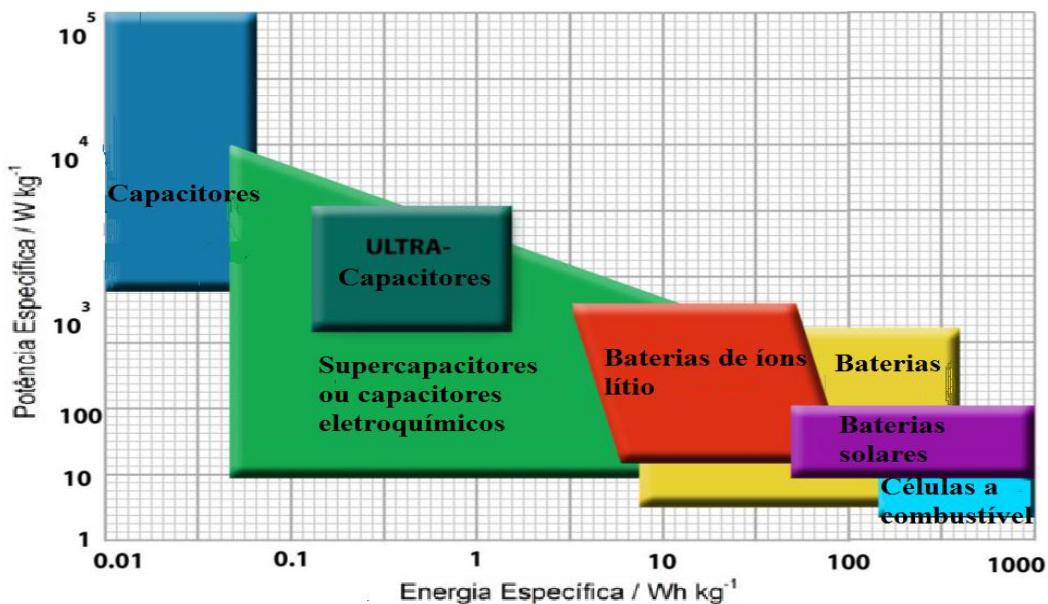


Figura 8. Diagrama de Ragone dos principais dispositivos de armazenamento e conversão de energia. *Fonte:* adaptada de HOLMBERG et al. (2014).

A *energia específica* ou *densidade de energia* é a quantidade de energia que pode ser armazenada por massa (material ativo) ou por volume (no dispositivo); e a *potência específica* ou *densidade de potência* é quanto rápida a quantidade de energia armazenada pode ser disponibilizada em um determinado intervalo de tempo (ORTEGA, 2017). Dentre os dispositivos eletrônicos de armazenamento e conversão de energia o que tem se destacado devido, principalmente, à alta potência são os capacitores, mais especificamente os capacitores eletroquímicos ou supercapacitores.

Os capacitores eletroquímicos são dispositivos eletrônicos que apresentam uma alta capacidade de armazenamento de energia em relação ao seu tamanho. Estes dispositivos eletrônicos possuem três classificações, sendo elas: Os **capacitores de dupla camada elétrica** (CDCEs); os **pseudocapacitores** (PCts) e os **capacitores híbridos** (CHs).

Os CDCEs possuem armazenamento de energia caracterizado pelo acúmulo de cargas positivas e negativas na superfície dos eletrodos (processo capacitivo); os PCts apresentam o armazenamento de energia advindo das reações redox (processo faradaico) que ocorrem no material/eletrodo e a neutralização das cargas por contra-íons presentes no eletrólito; e os CHs, onde o processo de armazenamento de energia ocorre tanto pelos processos de oxirredução quanto pelo acúmulo de carga na superfície dos eletrodos (FARAJI, ANI, 2015). As Figuras 9(a) e (b) mostram os tipos de capacitores.

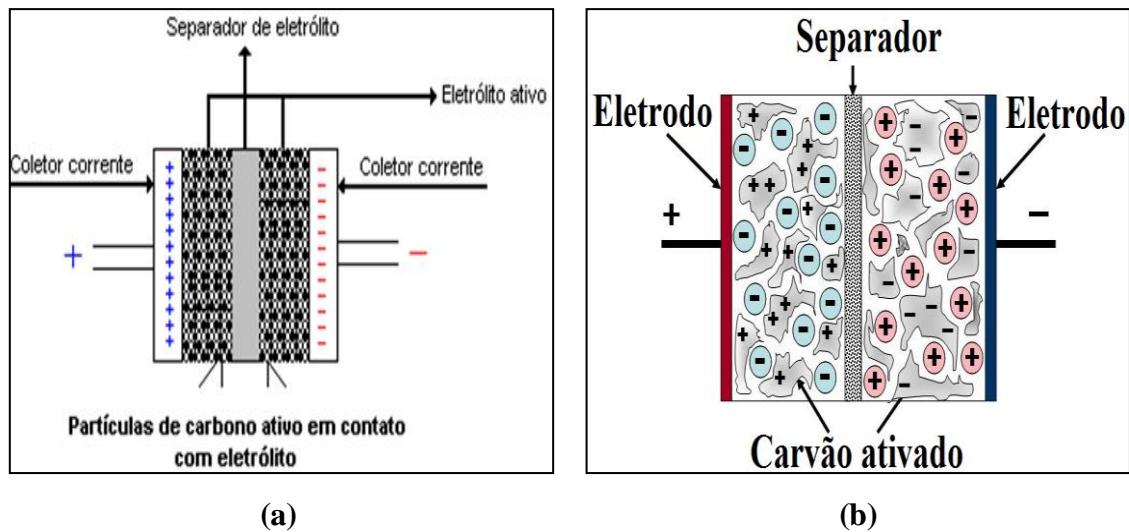


Figura 9. Ilustrações dos tipos de capacitores eletroquímicos em (a) CDCEs e em (b) PCts. *Fonte:* adaptado do site *Energize Corporation*.

Nos capacitores de dupla camada elétrica o armazenamento de energia se dá por um mecanismo puramente eletrostático, ou seja, pelo acúmulo de cargas na superfície de dois condutores que estão separados por um material dielétrico, como mostra a Figura 9(a) (ORTEGA, 2017). Ao se aplicar uma diferença de potencial entre os dois eletrodos, uma carga $+q$ é acumulada no eletrodo positivo e uma carga oposta, $-q$, é acumulada no eletrodo negativo. A quantidade de cargas q armazenada em cada um dos eletrodos é inversamente proporcional à voltagem (V) aplicada, estabelecida por uma constante de proporcionalidade denominada de capacidade (C), dada pela Equação 7.

$$C = \frac{q}{V} \quad (7)$$

A propriedade C de um capacitor também afeta a quantidade de cargas acumuladas, pois depende da área ativa dos eletrodos (A), da distância entre as placas (d) e das propriedades do material dielétrico com diferentes permissividades (ϵ), de acordo com a Equação 8.

$$C = \epsilon \frac{A}{d} \quad (8)$$

Os capacitores eletroquímicos apresentam valores de potência específica (superiores aos da bateria e célula a combustível), na faixa de 1,00 a 100,00 kW kg⁻¹ e de energia específica superiores aos capacitores convencionais ou eletrolíticos, na faixa de 0,10 a 100,00 Wh kg⁻¹ (LI, WU e ZAN, 2015); (YAMAZAKI et al., 2016), como apresentado na Figura 8. Esses dispositivos apresentam como principais propriedades: excelente estabilidade eletroquímica, sensibilidade à baixa temperatura, boa estabilidade frente às altas quantidades de ciclos, rapidez (menores tempos) nos processos de carga/descarga, baixo custo de manutenção e altos valores de potência específica (HUANG et al., 2016).

Os materiais mais estudados para a aplicação como eletrodos em supercapacitores são os materiais a base de carbono, principalmente os nanotubos de carbono (NTC) (SONG et al., 2016); (LI et al., 2016); óxidos de metais de transição, especialmente os de Cobalto (VIJAYAKUMAR et al., 2013); (KUMAR, SUBRAMANIA e BALAKRISHNAN, 2014) e Manganês (LI et al., 2014); (ZHANG et al., 2016), os quais são associados a polímeros condutores, como o PPi (OMASTOVÁ e MICUSÍK, 2012); (HU et al., 2015); (YANG et al., 2016).

2 – OBJETIVOS

2.1. Objetivo geral

Avaliar as propriedades eletroquímicas do PPi sintetizado eletroquimicamente sobre MnCo₂O_{4,5} (MnCo₂O_{4,5}@PPi), Bi₂O₃ (Bi₂O₃@PPi) e NTC (NTC@PPi), para a aplicação como eletrodos em capacitores híbridos.

2.2. Objetivos específicos

- Sintetizar os óxidos de MnCo₂O_{4,5} e Bi₂O₃ e caracterizar estruturalmente, espectroscopicamente e morfologicamente;
- Funcionalizar os NTC e caracterizar espectroscopicamente e morfologicamente;
- Sintetizar eletroquimicamente o PPi sobre os óxidos MnCo₂O_{4,5} e Bi₂O₃ e sobre NTC;
- Caracterizar eletroquimicamente os eletrodos de Pt/MnCo₂O_{4,5}@PPi, Pt/Bi₂O₃@PPi e Pt/NTC@PPi;
- Avaliar o desempenho dos eletrodos para a aplicação em capacitores híbridos.

3 - PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1. Sínteses dos óxidos e funcionalização dos NTC

3.1.1. Síntese de $MnCo_2O_{4,5}$

A síntese do óxido $MnCo_2O_{4,5}$ foi conduzida via *reação em estado sólido (solvent-free)*, no qual foi utilizado 8,0 mmol de Sulfato de Cobalto hepta-hidratado ($CoSO_4 \cdot 7H_2O$) e 4,0 mmol de Sulfato de Manganês mono-hidratado ($MnSO_4 \cdot H_2O$) foram misturados à 12,0 mmol de ácido oxálico e calcinados à temperatura de 600 °C por 2 h e posteriormente macerados para a diminuição dos grânulos de $MnCo_2O_{4,5}$, metodologia adaptada de LI et al., (2015).

3.1.2. Síntese química do Bi_2O_3

A síntese do Bi_2O_3 consistiu na dissolução em etilenoglicol do sal de Bi^{3+} (nitrato de bismuto (III) penta-hidratado $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$) e mantido sob agitação magnética constante por 5 min. Após, a solução final foi transferida para autoclave com capacidade de 200 mL, aquecida por 2 h a 140 °C (LUAN et al., 2015). A pressão utilizada foi igual à atmosférica (0,87 atm).

A mistura líquido/sólido foi separada por centrifugação e lavada com água por cinco vezes, seco a 80 °C por 3 h, até obtenção de um pó de coloração branca, que foi calcinado por 2 h a 600 °C até alteração para coloração amarela.

3.1.3. Funcionalização dos NTC

No decorrer do trabalho será utilizada a sigla NTC para representar os NTCPM. A funcionalização dos NTC foi conduzida pela adição de uma massa de aproximadamente 100 mg do pó de material à solução aquosa de H_2SO_4 1 mol L⁻¹/HNO₃ 1 mol L⁻¹ (volume de aproximadamente 50 mL), o qual permaneceu em banho de ultrassom por 6 h a temperatura ambiente ou até completa dispersão dos NTC.

Posteriormente, a solução contendo os nanotubos foi diluída em 1,0 L de água, e filtrada. Em seguida, os pós de NTC resultantes foram submetidos à secagem até massa ficar constante. A funcionalização teve como principal objetivo tornar os NTC hidrofílicos a fim de aumentar a dispersão destes em soluções aquosas para eventuais sínteses.

3.2. Preparação dos eletrodos

3.2.1. Eletrodos $Pt/MnCo_2O_{4,5}$ e Pt/Bi_2O_3

Para confecção dos eletrodos de $Pt/MnCo_2O_{4,5}$ e Pt/Bi_2O_3 foram dispersos 50 mg dos pós de $MnCo_2O_{4,5}$ e Bi_2O_3 em isopropanol. Posteriormente, a solução dispersa foi gotejada sobre o eletrodo de Pt, com área limitada de 1 cm^2 e mantida em repouso por aproximadamente 20 minutos para que o solvente evaporasse completamente. Os eletrodos foram, então, caracterizados eletroquimicamente em solução de 1 mol L^{-1} de Na_2SO_4 a 50 mV s^{-1} e submetidos a testes de carga/descarga por cronopotenciometria galvanostática.

3.2.2. Eletrodos Pt/PPi , $Pt/MnCo_2O_{4,5}@PPi$ e $Pt/Bi_2O_3@PPi$

Para os eletrodos de Pt/PPi , $Pt/MnCo_2O_{4,5}@PPi$ e $Pt/Bi_2O_3@PPi$ foram realizadas as sínteses eletroquímicas do PPi sobre Pt e sobre os óxidos $MnCo_2O_{4,5}$ ou Bi_2O_3 que estavam aderidos à Pt por voltametria cíclica (VC) no intervalo de -0,30 a 0,90 V (vs. $Ag_{(s)}/AgCl_{(s)}/Cl_{(aq)}$) em 25 mL de solução de $KCl_{(aq)}$ 1,0 mol L^{-1} contendo 0,01 mol L^{-1} de pirrol destilado e submetido a diversos ciclos voltamétricos até a obtenção da **carga total (soma dos módulos de carga anódica de 100 mC e carga catódica de 50 mC) no valor de 150 mC**, a qual foi estabelecida para efeito comparativo e para obtenção de um filme fino de PPi.

3.2.3. Eletrodos Pt/NTC e $Pt/NTC@PPi$

Para confecção dos eletrodos de Pt/NTC e $Pt/NTC@PPi$ foi aderido, com o auxílio de um pincel, o pó de NTC à Pt (Pt/NTC) e, posteriormente realizado a síntese eletroquímica do PPi por cronoamperometria a 0,80 V (vs. $Ag_{(s)}/AgCl_{(s)}/Cl_{(aq)}$), até a obtenção de uma **carga anódica de 100 mC** em 20 mL de solução de acetonitrila contendo 0,01 mol L^{-1} de pirrol destilado, 2% de H_2O destilada deionizada e 0,1 mol L^{-1} de $LiClO_4$.

3.3. Caracterizações estrutural, morfológica e espectroscópica dos materiais em estudo

3.3.1. Caracterização morfológica por microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As micrografias de MEV foram registradas utilizando um microscópio eletrônico de varredura modelo Veja 3 com voltagem de aceleração de 20 kV ou 5 kV (para evitar queima das amostras). As amostras foram suportadas no porta-amostra pela dispersão do pó sobre fita adesiva dupla face condutora. As imagens de MEV foram ampliadas 10000 vezes.

3.3.2. Caracterização estrutural por difratometria de raios X (DRX)

As caracterizações dos óxidos $MnCo_2O_{4,5}$ e Bi_2O_3 foram realizadas pela difratometria de raios X (DRX) utilizando-se um difratômetro Shimadzu (Modelo 6000, radiação Cu K α $\lambda = 1,5406$ Å com uma voltagem de 40 kV, corrente de 30 mA, à velocidade de $1\theta\ min^{-1}$, de 15° a 70° para o $MnCo_2O_{4,5}$ e Bi_2O_3 .

O programa *Unit cell parameter* foi utilizado para a determinação dos parâmetros de célula unitária dos óxidos $MnCo_2O_{4,5}$ e Bi_2O_3 .

3.3.3. Caracterização espectroscópica do $MnCo_2O_{4,5}$ ou Bi_2O_3 , PPi e $MnCo_2O_{4,5}@PPi$ ou $Bi_2O_3@PPi$ por Espalhamentos Raman

As medidas de espectroscopia de espalhamentos Raman foram realizadas em um espetrômetro de Raman na região de 2000 a 200 cm^{-1} a temperatura ambiente (LabRAM HR Evolution) utilizando um laser de íons He-Ne de 25 mW, com comprimento de onda de excitação de 633 nm e detector (CCD- *charge couple device*) com resolução de 1 cm^{-1} .

3.3.4. Caracterização espectroscópica do NTC, PPi e $NTC@PPi$ por Infravermelho médio com Transformada de Fourier (FT-IR)

Para caracterização do compósito NTC@PPi e dos materiais constituintes (PPi e NTC) foram realizadas medidas de espectroscopia na região do Infravermelho médio por Transformada de Fourier (FT-IR) em um equipamento SHIMADZU IR PRESTIGE-21 Fourier Tranform infrared spectrophotometer, na região de 4000 a 500 cm^{-1} , utilizando-se pastilhas de KBr. O procedimento consistiu na maceração dos pós

com um pistilo em um almofariz, e posteriormente prensadas (pressão 20 kN) para se transformarem em pastilhas, as quais eram constituídas de 1:100 (m/m) de amostra/KBr.

3.4. Caracterização eletroquímica dos eletrodos

3.4.1. Caracterização eletroquímica dos eletrodos de Pt/MnCo₂O_{4,5}, Pt/Bi₂O₃, Pt/MnCo₂O_{4,5}@PPi e Pt/Bi₂O₃@PPi em meio aquoso.

Os testes eletroquímicos foram utilizados para a análise da estabilidade e desempenho eletroquímico dos eletrodos constituídos pelos materiais em estudo. Inicialmente os testes de voltametria cíclica (VC) e carga/descarga galvanostática (CDG) dos eletrodos de Pt/MnCo₂O_{4,5} e Pt/Bi₂O₃ foram realizados no intervalo de -0,30 a 0,70 V *vs.* Ag_(s)/AgCl_(s)/Cl⁻_(aq), em solução aquosa de Na₂SO₄ 1 mol L⁻¹. O intervalo de potencial foi fixado decorrente dos perfis voltamétricos realizados entre -1,0 a 1,0 V *vs.* Ag_(s)/AgCl_(s)/Cl⁻_(aq) e que apresentassem os perfis predominantemente capacitivos.

O desempenho eletroquímico dos eletrodos para aplicação como dispositivos de armazenamento de energia foi avaliado pelos testes de carga/descarga galvanostáticos, as correntes específicas utilizadas foram de 3,0 A g⁻¹ (para os eletrodos contendo os óxidos) e 7,0 A g⁻¹ (para os eletrodos contendo os compósitos híbridos dos óxidos@PPi) em Na₂SO₄ 1 mol L⁻¹ no intervalo de potencial de -0,30 a 0,70 V *vs.* Ag_(s)/AgCl_(s)/Cl⁻_(aq).

3.4.2. Caracterização eletroquímica dos eletrodos de Pt/NTC, Pt/PPi e Pt/NTC@PPi em meio orgânico.

A caracterização eletroquímica dos eletrodos de Pt/NTC e Pt/NTC@PPi foi realizada a 100 mV s⁻¹, no intervalo de -0,20 a 0,80 V *vs.* Ag_(s)/AgCl_(s)/Cl⁻_(aq), em carbonato de etileno (EC)/ carbonato de dimetileno (DMC) (50% V/V) contendo 1,0 mol L⁻¹ de LiClO₄. O desempenho eletroquímico dos eletrodos para aplicação como dispositivos de armazenamento de energia foi avaliado pelos testes de carga/descarga galvanostáticos. As correntes específicas utilizadas foram de 6,0 A g⁻¹ (para os eletrodos contendo o NTC e PPi) e 12,0 A g⁻¹ (para os eletrodos contendo os compósitos NTC@PPi) em EC/DMC contendo 1,0 mol L⁻¹ de LiClO₄.

3.4.3. Caracterização eletroquímica por Espectroscopia de impedância eletroquímica

Os espectros de impedância eletroquímica dos eletrodos foram obtidos no intervalo de frequência de 10 kHz a 0,1 Hz, superpondo-se uma perturbação *a.c.* de

10 mV a um potencial *d.c.* igual ao potencial de circuito aberto (OCP) da célula eletroquímica. Os eletrólitos utilizados foram os mesmos que aqueles da caracterização eletroquímica de VC e CDG.

3.5. Avaliação dos eletrodos para a aplicação em supercapacitores

A partir dos testes galvanostáticos de carga/descarga foi possível quantificar os valores de Capacitância específica (Equação 9), Energia específica (Equação 10), Potência específica (Equação 11) e eficiência coulômbica (Equação 12) para efeito comparativo entre os híbridos condutores e seus constituintes.

$$C = \frac{i \Delta t}{\Delta E m} \quad (9)$$

$$U = \frac{CV^2}{2} \quad (10)$$

$$P = \frac{U}{t} \quad (11)$$

$$E_f C = \frac{Cd}{Cc} \times 100\% \quad (12)$$

Onde i/m é a corrente específica aplicada no eletrodo, Δt é a variação do tempo de carga ou descarga, ΔE é a diferença de potencial, C é a capacitância específica, V é a voltagem, U é a energia específica, P é a potência específica, t é o tempo, $E_f C$ é eficiência coulômbica, Cd e Cc são capacitância específica de descarga e carga, respectivamente.

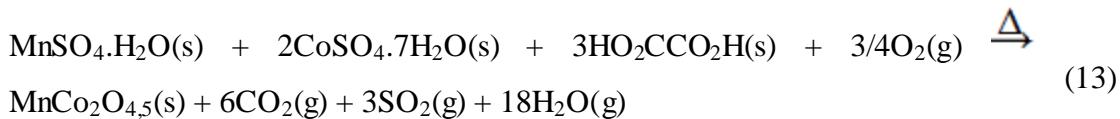
4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Sínteses dos óxidos e funcionalização dos NTC

4.1.1. Síntese de $MnCo_2O_{4,5}$

A síntese do $MnCo_2O_{4,5}$ foi conduzida via *reação em estado sólido (solvent-free)* dos precursores de Manganês (sulfato de manganês II mono-hidratado $MnSO_4 \cdot H_2O$) e Cobalto (sulfato de cobalto II hepta-hidratado $Co(NO_3)_2 \cdot 7H_2O$), e ácido oxálico

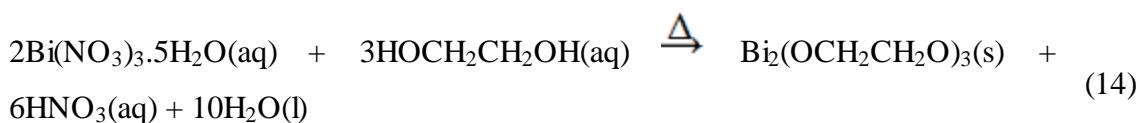
macerados e calcinados à 600 °C por 2 h. O óxido $MnCo_2O_{4,5}$ foi obtido de acordo com a reação apresentada na Equação 13.



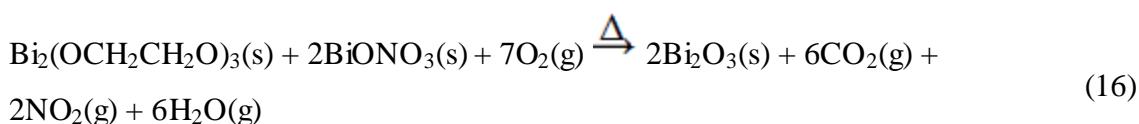
A síntese via *reação em estado sólido* do $MnCo_2O_{4,5}$ somente foi selecionada devido à praticidade, redução de custos e menores impactos ambientais (livre do uso de solventes orgânicos e diminuição de resíduos gerados), e após realizações de estudos, avaliações e adaptações de metodologias e respostas eletroquímicas de diferentes óxidos ($MnCo_2O_{4,5}$), os quais apresentaram desempenhos eletroquímicos satisfatórios para a aplicação como eletrodos em supercapacitores.

4.1.2. Síntese química do Bi_2O_3

A síntese química de Bi_2O_3 foi realizada por dissolução do nitrato de bismuto III penta-hidratado $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ em etilenoglicol e posterior aquecimento por 2 h a 140 °C, à pressão atmosférica de 0,87 atm, ocorrendo a formação do complexo estável $Bi_2(OCH_2CH_2O)_3$ (Equação 14) (WANG et al., 2011) e do oxinitrato de bismuto III $BiONO_3$ (Equação 15), pela hidrólise do sal de Bi^{3+} , resultando em um sal de coloração branca, de acordo com as reações das Equações 14 e 15.



Em seguida, o pó branco, constituído pela mistura entre o complexo estável de bismuto ($Bi_2(OCH_2CH_2O)_3$) e $BiONO_3$, foi calcinado a 600 °C por 2 h, formando Bi_2O_3 (pó de coloração amarelada), de acordo com a Equação 16.



4.1.3. Funcionalização dos NTC

A funcionalização dos NTC foi realizada em meio ácido (solução de 1 mol L⁻¹ de HNO₃ com 1 mol L⁻¹ de H₂SO₄) a fim de aumentar a interação entre NTC e PPi, visando a incorporação de grupos carboxílicos (-COOH) à superfície do NTC, como mostra a Figura 10.

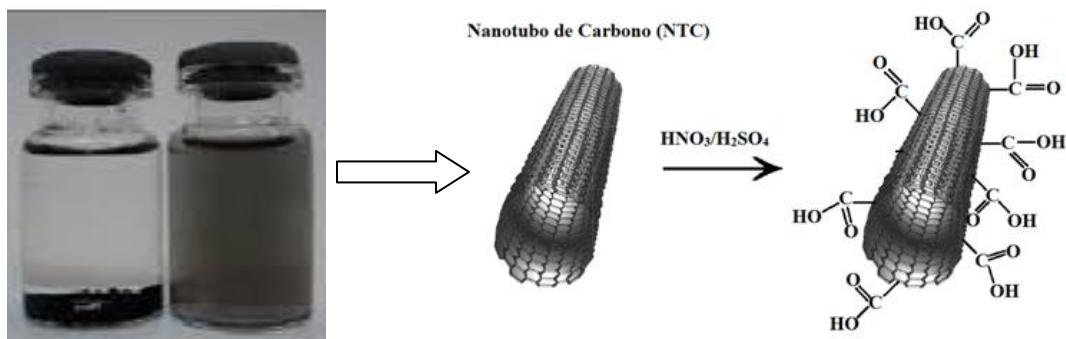


Figura 10. Esquema representativo da funcionalização do NTC em meio ácido de HNO₃/H₂SO₄ (50% V/V). *Fonte:* adaptada de TAN et al. (2014).

A incorporação de grupos carboxílicos à superfície dos NTC facilita a interação NTC-PPi, uma vez que forma ligações de hidrogênio entre os **COOH** do NTC com o **N-H** presente na estrutura do PPi (SAHOO et al. 2007), provocando restrições nas conjugações do PPi e, consequentemente, os defeitos estruturais que podem ocorrer na cadeia polimérica (Figura 6), para melhoria da condutividade eletrônica do polímero condutor. O esquema ilustrativo da interação entre NTC e PPi, com formação de ligações de hidrogênio, está mostrado na Figura 11.

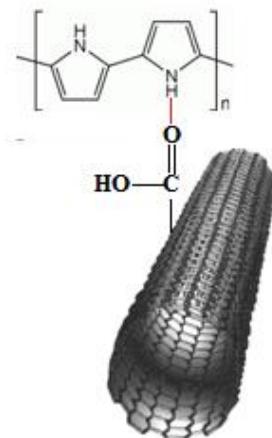


Figura 11. Esquema ilustrativo do mecanismo de interação do PPi com os NTC funcionalizados.

4.2. Caracterizações morfológica e estrutural das matrizes hospedeiras

4.2.1. Caracterização morfológica das matrizes hospedeiras por microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Microscopia eletrônica de varredura (MEV): é uma técnica de caracterização morfológica que é constituída por um microscópio eletrônico capaz de produzir imagens com boa resolução (superior àquela obtida pelo microscópico óptico) da superfície da amostra. As imagens de MEV têm aparências tridimensionais características e são úteis para avaliar a morfologia superficial de uma dada amostra. O microscópio opera com um feixe de elétrons emitidos de um filamento e são acelerados por uma diferença de potencial, comumente na faixa de 1-30 kV.

O feixe é direcionado a uma coluna óptica eletrônica, com duas ou três lentes magnéticas. As lentes produzem um feixe fino de elétrons, o qual se incide na superfície da amostra onde parte do feixe é refletida e coletada por um detector que converte este sinal em imagem de BSE (ou ERE)-elétrons retroespalhados.

Se na colisão do feixe com a amostra existir emissão de elétrons da amostra pode-se obter a imagem de ES (elétrons secundários). Além disso, há também a emissão de raios X que fornece a composição química elementar de um ponto ou região da superfície (acessório EDX), possibilitando a identificação de praticamente qualquer elemento presente com resolução espacial. Ademais, há dois pares de placas de deflexão colocados antes das lentes finais que fazem com que o feixe de elétrons colimados varra toda a superfície da amostra (KANE e LARRABEE, 1974).

Para a análise da morfologia e composição elementar foi realizada a microscopia eletrônica de varredura (MEV) dos materiais constituintes $MnCo_2O_{4.5}$, α - Bi_2O_3 e NTC as quais encontram-se nas Figuras 12(a), (b) e (c) (MEV), respectivamente.

As imagens de MEV obtidas para as matrizes hospedeiras mostraram morfologias distintas, no qual o óxido de $MnCo_2O_{4.5}$ (Figura 12(a)) apresentou morfologia de partículas dispersas (distribuídas aleatoriamente) e sem forma definida com diâmetros inferiores às demais matrizes; o óxido Bi_2O_3 (Figura 12(b)) apresentou morfologia de microbastões (**d~2,75 μ m**) formando aglomerados de partículas devido à interações dipolo-dipolo; e o NTC (Figura 12(c)) apresentou o formato de “spaghetti”, com interações entre os tubos por forças de van der Waals (LAVALL, 2008).

A mudança na intensidade do feixe de uma amostra para a outra foi devido à interação radiação-superfície que provocou queima de amostra e desta maneira dificultou a obtenção das imagens de MEV à ampliação de 10000 vezes.

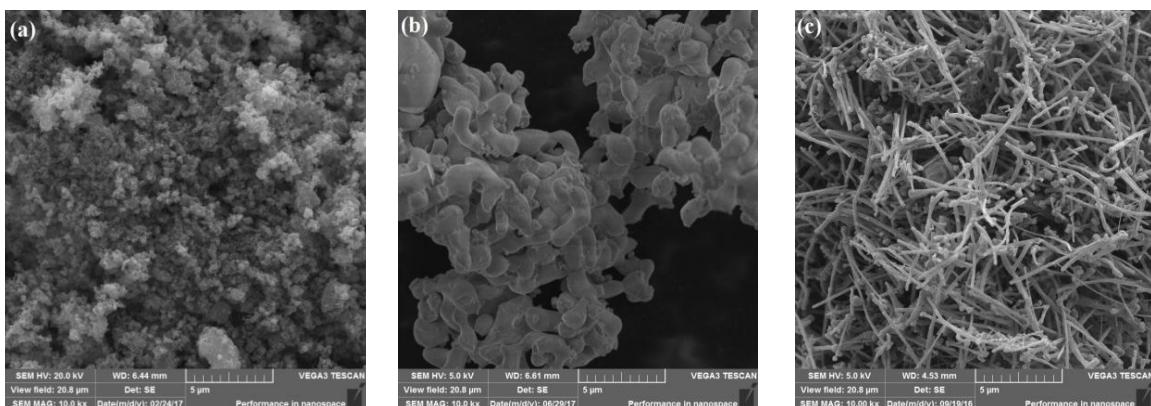


Figura 12. Imagens de MEV com amplificação de 10000 vezes de (a) $MnCo_2O_{4.5}$ e (b) α - Bi_2O_3 , e (c) NTC.

4.2.2. Caracterização estrutural por DRX dos óxidos $MnCo_2O_{4.5}$ e Bi_2O_3

Difratometria de raios X: A técnica de difratometria de raios X (DRX) se baseia na interferência construtiva de raios X monocromáticos em uma amostra cristalina. Como cada sistema apresenta um padrão de interferência característico, o DRX é utilizado frequentemente para identificar e obter a estrutura de materiais. As principais vantagens da técnica de difração de raios-X para a caracterização de fases são: a simplicidade e rapidez do método, a confiabilidade dos resultados obtidos (pois o perfil de difração obtido é característico para cada fase cristalina), a possibilidade de análise

de materiais compostos por uma mistura de fases e uma análise quantitativa das possíveis fases.

Quando um feixe monocromático de raios X incide num material, os raios X são espalhados em todas as direções. A condição necessária para a formação da interferência construtiva é dada pela Lei de Bragg (SARAVANAN et al., 2009), representada pela Equação 17:

$$n \lambda = 2 d \operatorname{sen}\theta \quad (17)$$

Onde n corresponde à ordem de difração, λ ao comprimento de onda da radiação incidente, d corresponde ao espaço interplanar do cristal e θ ao ângulo de difração.

Os DRX das amostras foram comparados aos dos padrões de fichas cristalográficas. Para o $\text{MnCo}_2\text{O}_{4,5}$ foi utilizado para comparação a ficha cristalográfica ficha JCPDS No 32-297, correlacionado ao sistema cristalino cúbico; e para o Bi_2O_3 a ficha JCPDS No 041-1449 associado ao polimorfismo do $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ com sistema cristalino monoclinico, fase estável à baixa temperatura (HAO et al., 2015).

O difratograma de raios X do óxido $\text{MnCo}_2\text{O}_{4,5}$ sintetizado quimicamente via *reação em estado sólido* apresentou picos de difração bem definidos, podendo ser indexados à estrutura cúbica (ficha JCPDS No 32-297). Contudo, os picos de difração do DRX desse óxido apresentaram larguras maiores que aqueles dos $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$, associados aos menores tamanhos de partículas do $\text{MnCo}_2\text{O}_{4,5}$, corroborando com os dados de MEV das Figuras 12(a) e (b). Os planos do $\text{MnCo}_2\text{O}_{4,5}$ correspondentes aos valores de 2θ estão indicados no DRX, Figura 13(a).

O DRX obtido para o Bi_2O_3 apresentou picos de difração característicos da fase monoclinica (HAO et al., 2015), com grupo espacial monoclinico $\text{P}2_1/c$, associada ao polimorfismo do Bi_2O_3 correspondente ao $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ de acordo com JCPDS No 041-1449, Figura 13(b). A ausência de picos secundários no DRX pode estar associada à síntese solvotermal em etilenoglicol, o qual age como agente complexante, limitando e favorecendo o crescimento de micropartículas de Bi_2O_3 (WANG et al., 2011). A Figura 13(a) e (b) apresenta os difratogramas de raios X do $\text{MnCo}_2\text{O}_{4,5}$ e do $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ respectivamente.

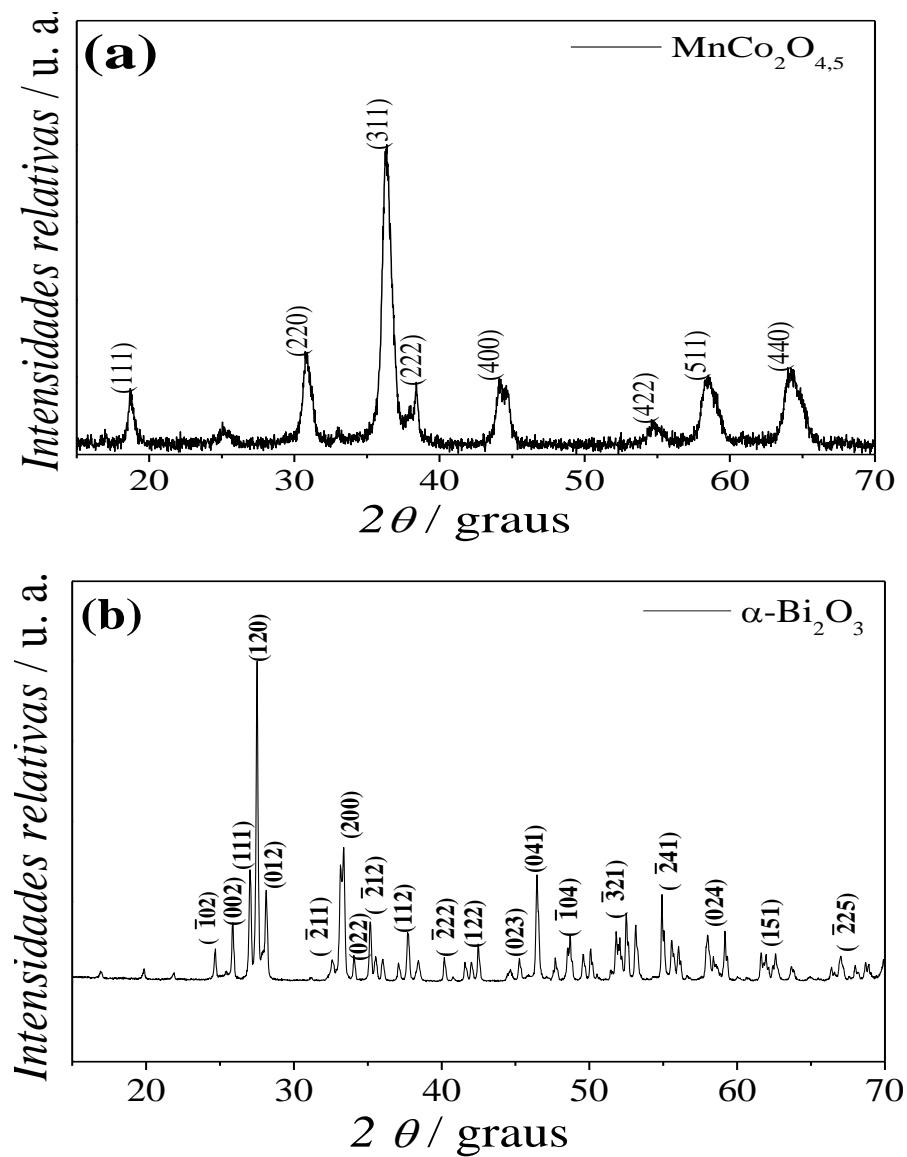


Figura 13. Difratogramas de raios X de: (a) $\text{MnCo}_2\text{O}_{4,5}$ e (b) $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$.

Os parâmetros de célula unitária foram calculados para os óxidos com fase cúbica ($\text{MnCo}_2\text{O}_{4,5}$) cujos parâmetros de célula unitária são $a=b=c$ sendo $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$, e para o monoclinico ($\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$), $a\neq b\neq c$ sendo $\alpha=\beta=90^\circ$ e $\gamma\neq 90^\circ$, encontram-se na Tabela 1. Os parâmetros a , b e c correspondem aos eixos da célula unitária, enquanto que o volume da célula unitária é dado pela multiplicação destes parâmetros $V = abc$. Os valores encontrados se assemelham aos reportados na literatura para o $\text{MnCo}_2\text{O}_{4,5}$ (ficha JCPDS No 32-297), e para o $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (ficha JCPDS No 041-1449) (WANG et al., 2011).

A relação a/a ou c/a , para os óxidos $\text{MnCo}_2\text{O}_{4,5}$ e $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$, são praticamente iguais aos a/a e c/a das fichas cristalográficas (**1,00** para o $\text{MnCo}_2\text{O}_{4,5}$ e **1,28** para o

α -Bi₂O₃), indicando que as células unitárias dos óxidos sintetizados não apresentaram distorções decorrentes dos processos de sínteses utilizados.

Tabela 1. Parâmetros de célula unitária calculados dos óxidos MnCo₂O_{4,5} e α -Bi₂O₃, utilizando o programa *Unit cell parameters*.

Parâmetro	MnCo ₂ O _{4,5} *	JCPDS 32-297	α -Bi ₂ O ₃ *	JCPDS 041-1449
a / Å	8,180	8,080	6,078	5,850
b / Å	8,180	8,080	8,157	8,170
c / Å	8,180	8,080	7,793	7,512

*Obtidos no presente trabalho

4.2.3. Caracterização espectroscópica por FT-IR do NTC funcionalizado

Para comprovação da funcionalização dos NTC foi realizada a espectroscopia na região do infravermelho médio por transformada de Fourier (FT-IR). O espectro de infravermelho do NTC mostrou uma banda larga característica da vibração O-H de ácidos carboxílicos (-COOH) em 3460 cm⁻¹ e uma banda intensa em 1633 cm⁻¹, correspondente ao estiramento da ligação C=O de ácidos carboxílicos, os quais foram incorporados aos NTC após a funcionalização em meio ácido (JEYKUMARI, RAMAPRABHU e NARAYANAN, 2007), como mostrado na Figura 14.

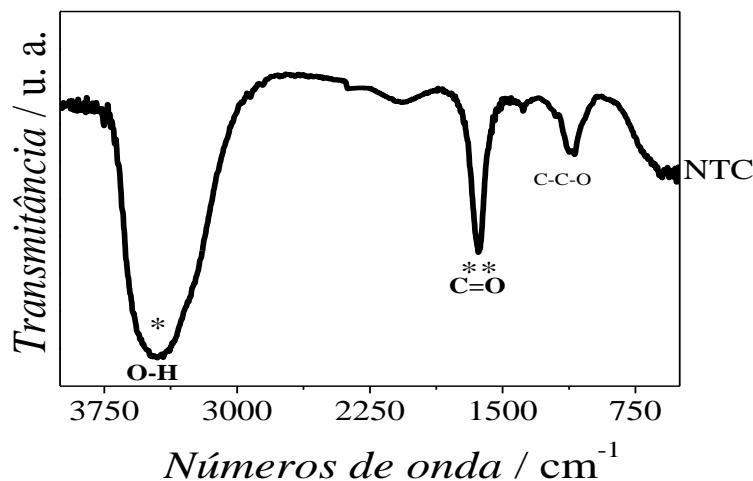


Figura 14. Espectro de FT-IR do NTC funcionalizado.

4.3. Preparação dos eletrodos Pt/MnCo₂O_{4,5}@PPi, Pt/α-Bi₂O₃@PPi e Pt/NTC@PPi

O polipirrol pode ser obtido por dois métodos de sínteses: **método químico**, no qual o polímero condutor é obtido na forma de um pó com coloração escura; e o **método eletroquímico**, no qual o PPi é obtido na forma de um filme preto na superfície de um substrato condutor.

A síntese utilizando o método eletroquímico ocorre pela oxidação, por aplicação de um potencial ou corrente ao eletrodo de trabalho, do monômero pela troca de elétrons que ocorre entre o monômero e a superfície condutora carregada, e posterior ataque e combinação entre monômero-monômero e monômero-dímero até a formação da cadeia polimérica (VALENTE, 2014), como mostra o mecanismo na Figura 15.

A eletroneutralização das estruturas $=\text{N}^+\text{H}-$ se dá pela presença dos contra-íons (Cl^- quando o eletrólito é $\text{KCl}_{(\text{aq})}$ ou ClO_4^- quando for LiClO_4). A síntese eletroquímica pode ser realizada por **Voltametria Cíclica (VC)** ou por **Chronoamperometria** e pode ser realizada em *meio aquoso* ou *orgânico*.

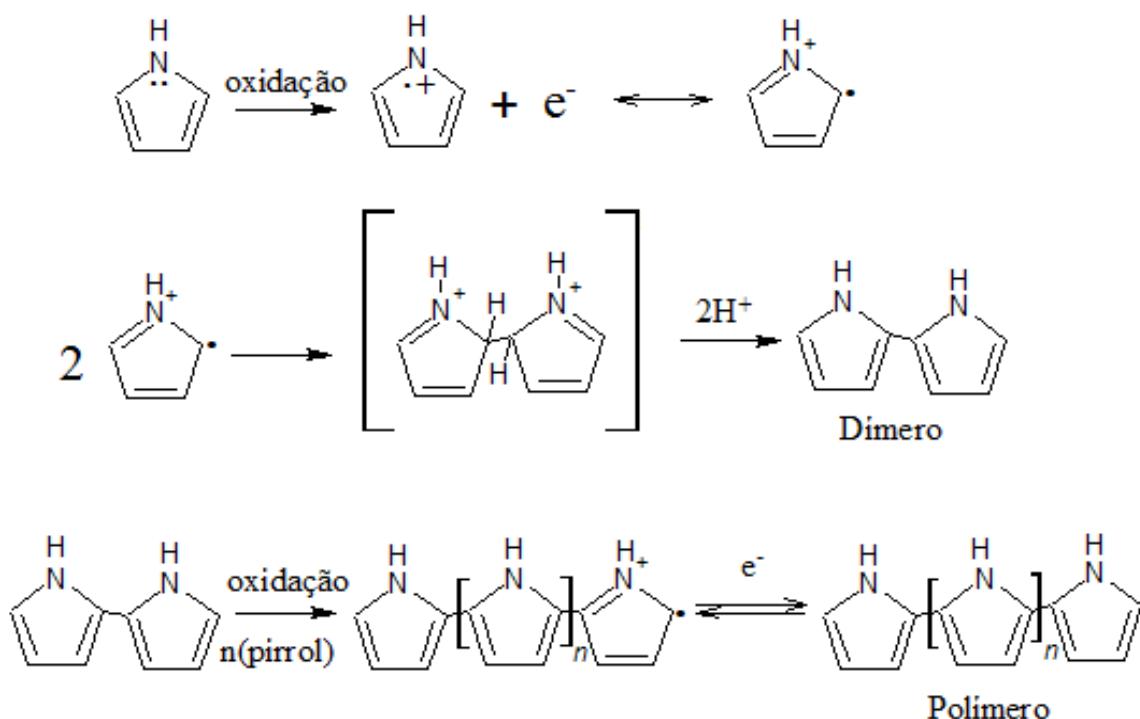


Figura 15. Mecanismo de reação da eletropolimerização do polipirrol. *Fonte:* adaptado de VALENTE, (2014).

4.3.1. Síntese eletroquímica do PPi em meio aquoso, eletrodos Pt/MnCo₂O_{4,5}@PPi e Pt/α-Bi₂O₃@PPi

A síntese eletroquímica do PPi foi conduzida por VC em solução aquosa de KCl 1 mol L⁻¹ sobre Pt (Pt/PPi), MnCo₂O_{4,5} (Pt/MnCo₂O_{4,5}@PPi) e α-Bi₂O₃ (Pt/Bi₂O₃@PPi). A síntese eletroquímica foi escolhida para a produção do polímero condutor devido à formação de filme fino aderente ao eletrodo de trabalho e a cinética de polimerização controlada pela carga e/ou velocidade de varredura empregada, diretamente proporcional à carga anódica do voltamograma, de acordo com a Equação 18 (ABEL et al., 1996).

$$e = \frac{Q+}{F\rho A} \left(\frac{M_M + M_A}{y} \right) \quad (18)$$

Onde, e é a espessura do filme formado; $Q+$ é a carga anódica do voltamograma; F é a constante de Faraday; ρ é a densidade do material composto (PPi); M_M e M_A são as massas moleculares do monômero e do ânion, respectivamente; e y é o grau de inserção de dopante e A é a área do eletrodo.

A carga total fixada como parâmetro comparativo entre os eletrodos dos compósitos híbridos analisados foi de **150 mC** (com carga anódica superior à carga catódica $Q_+/Q_- = 2$, com $Q_+ = 100 \text{ mC}$). Este valor proporcionou uma espessura de filme de PPi de aproximadamente **1,0 μm** calculado utilizando a Eq. 18 e como contrâ-
íon o Cl⁻ (solução de 1 mol L⁻¹ de KCl_{aq}).

Os voltamogramas cíclicos referentes às sínteses do PPi sobre Pt (Figura 16(a)), Pt/MnCo₂O_{4,5} (Figura 16(b)) e Pt/α-Bi₂O₃ (Figura 16(c)), mostraram aumento da carga total em relação ao aumento do número de ciclos, o qual se associa com o crescimento do filme polimérico sobre os substratos condutores.

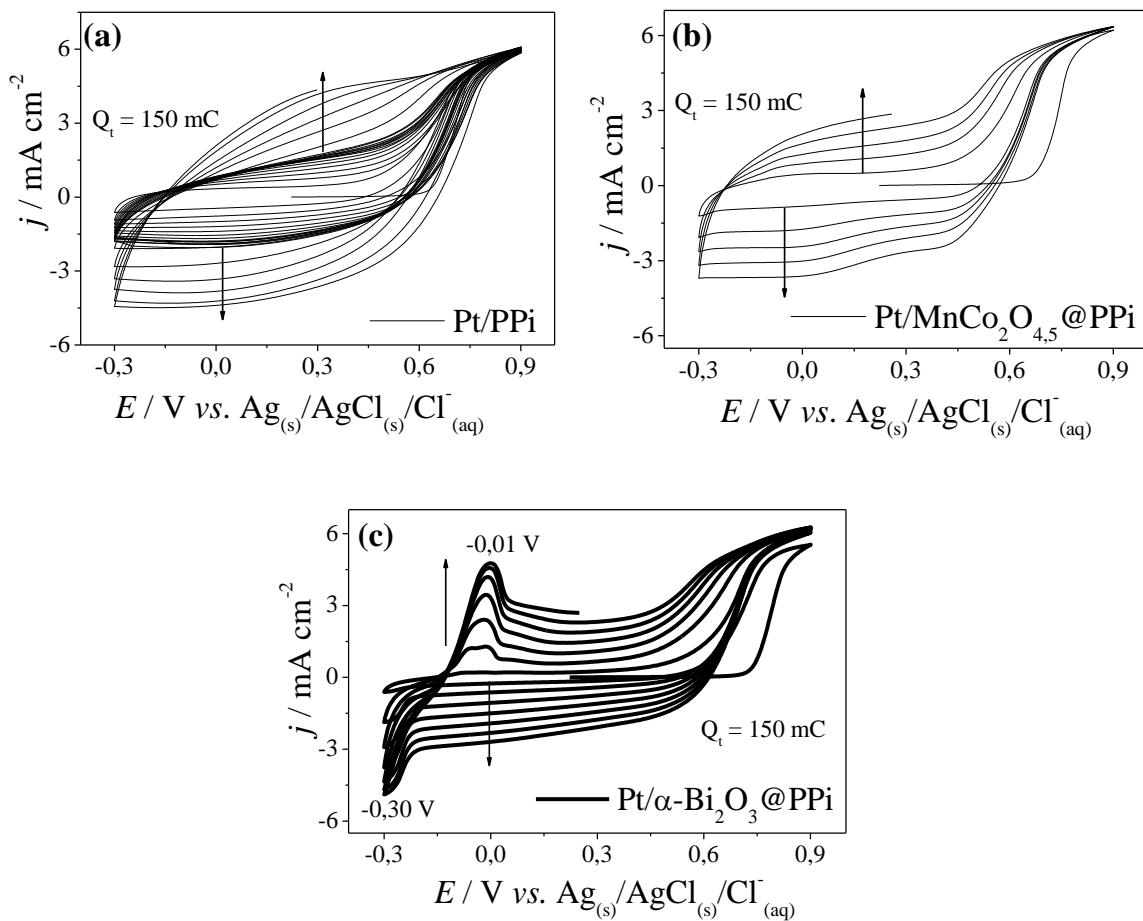


Figura 16. Voltamogramas cíclicos realizados a 50 mV s^{-1} em $\text{KCl} 1 \text{ mol L}^{-1}$ de (a) Pt/PPi, (b) Pt/MnCo₂O_{4,5}@PPi e (c) Pt/α-Bi₂O₃@PPi.

Os voltamogramas cíclicos apresentaram perfis distintos entre si com diferentes quantidades de ciclos necessários para atingirem a carga total fixada de 150 mC . Fato que pode ser associado às diferentes morfologias dos materiais utilizados para a síntese dos eletrodos de compósitos híbridos. Uma vez que, em relação à Pt pura, os eletrodos contendo os óxidos aderidos à Pt apresentam morfologias diferentes (Figura 12(a) e (b)) e possíveis áreas superficiais específicas superiores, e assim, facilitam o crescimento do PPi.

Além disso, as interações substrato-PPi influenciaram nas respostas eletroquímicas de síntese do polímero condutor, com destaque para a interação α-Bi₂O₃-PPi com o aparecimento de um pico de oxidação bem definido e crescente em $E_a = -0,01 \text{ V}$.

4.3.2. Síntese eletroquímica do PPi em meio orgânico, eletrodo Pt/NTC@PPi

As sínteses eletroquímicas do PPi sobre Pt e do compósito híbrido NTC@PPi foram realizadas por cronoamperometria até a carga anódica de 100 mC, conforme mostrado na Figura 17(a). De forma semelhante aos resultados de sínteses eletroquímica obtidas para os eletrodos híbridos de Pt/MnCo₂O_{4,5}@PPi e Pt/α-Bi₂O₃@PPi, a síntese do PPi sobre Pt levou um tempo de polimerização maior para atingir a carga anódica de 100 mC quando comparado ao PPi sobre NTC, indicando o favorecimento da taxa de transferência eletrônica pelo NTC.

O NTC interage com o PPi por duas maneiras: interação π - π da cadeia polimérica para o NTC e vice-versa; e por ligação de hidrogênio que acontece entre o grupo -NH- do anel pirrólico com os grupos carboxílicos (-COOH) aderidos ao NTC durante a funcionalização do mesmo (SAHOO et al., 2007 *apud* CANOBRE et al., 2015). Além disso, a elevada área superficial específica dos NTC, servem como “pontes” de conexão dos domínios do PPi com a superfície do NTC, o que resulta em maior condutividade eletrônica (SAHOO et al., 2007).

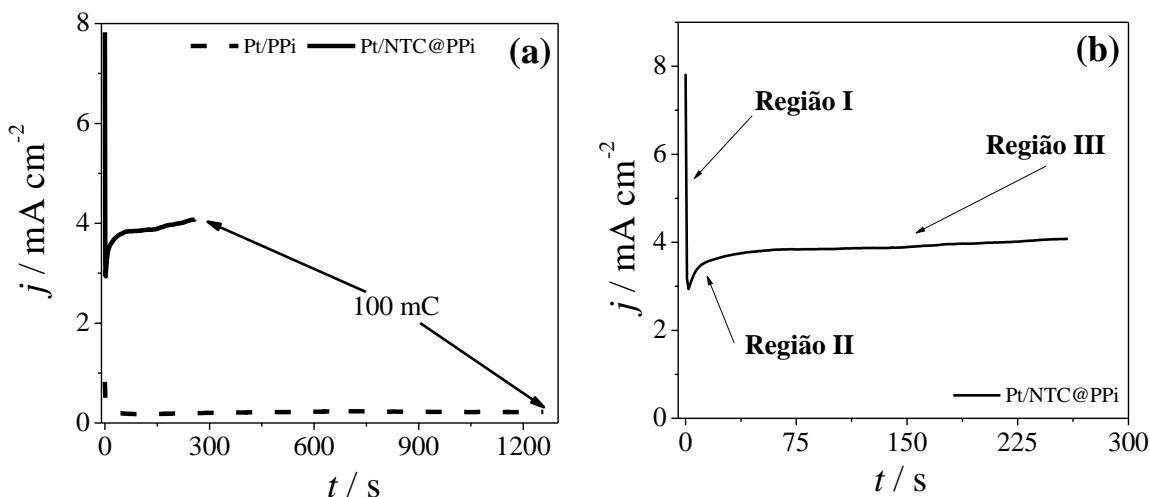


Figura 17. Cronoamperogramas realizados a 0,80 V em Acetonitrila + 2% de água contendo 0,1 mol L⁻¹ do eletrólito LiClO₄ até carga anódica de 100 mC de (a) Pt/PPi e Pt/NTC@PPi e (b) ilustração das regiões da curva que ocorrem os eventos de crescimento do PPi.

O processo de polimerização do PPi por cronoamperometria, em meio orgânico, acontece em algumas etapas distintas, as quais podem ser divididas em três principais

regiões que estão ilustradas no cronoamperograma do PPi eletrossintetizado sobre o Pt/NTC (Figura 17(b)).

A **Região I**, no qual há uma diminuição significativa dos valores de densidade de corrente com o tempo, correspondente ao carregamento da dupla camada elétrica das espécies carregadas à superfície do eletrodo; a **Região II**, no qual há um aumento significativo de densidade de corrente com o tempo, atribuído à nucleação de monômero-monômero e monômero-dímero para a formação da cadeia polimérica; e a **Região III**, no qual há uma estabilização dos valores de densidade de corrente em função do tempo, correspondente ao crescimento da cadeia polimérica.

4.4. Caracterizações morfológica e espectroscópica dos eletrodos Pt/PPi, Pt/MnCo₂O_{4,5}@PPi, Pt/α-Bi₂O₃@PPi e Pt/NTC@PPi

4.4.1. Caracterização morfológica dos eletrodos contendo o PPi e os compósitos híbridos condutores por microscopia eletrônica de varredura (MEV)

O PPi e seus compósitos híbridos condutores obtidos pelas sínteses eletroquímicas foram caracterizados morfológicamente por MEV, como mostrado na Figura 18(a)–(d). A caracterização morfológica teve o intuito de analisar o revestimento ou adsorção do PPi sobre os óxidos e NTC na produção dos compósitos híbridos (PPi/MnCo₂O_{4,5}, PPi/α-Bi₂O₃ e PPi/NTC).

A Figura 18(a) mostra o MEV do PPi sintetizado via eletroquímica, o qual apresentou partículas sem forma definida e interligadas umas às outras como “pontes”. Para os compósitos binários híbridos (MnCo₂O_{4,5}@PPi, α-Bi₂O₃@PPi e NTC@PPi) foram observados os revestimentos homogêneos do PPi sobre as partículas de MnCo₂O_{4,5} (MnCo₂O_{4,5}@PPi), α-Bi₂O₃ (α-Bi₂O₃@PPi) e NTC (NTC@PPi) devido ao aumento dos diâmetros e até das formas das partículas quando comparados com os materiais constituintes (Figuras 12(a), (b) e (c)), como mostram as Figuras 18(b), (c) e (d), respectivamente.

Pelas imagens de MEV dos compósitos híbridos condutores foram observados camadas finas de filme polimérico sobre as partículas dos óxidos e NTC, indicando que a metodologia aplicada é efetiva para obtenção de filmes finos de PPi. As imagens mostraram, também, que os óxidos e NTC orientaram a síntese do PPi e que houve o revestimento homogêneo das partículas pelo polímero condutor.

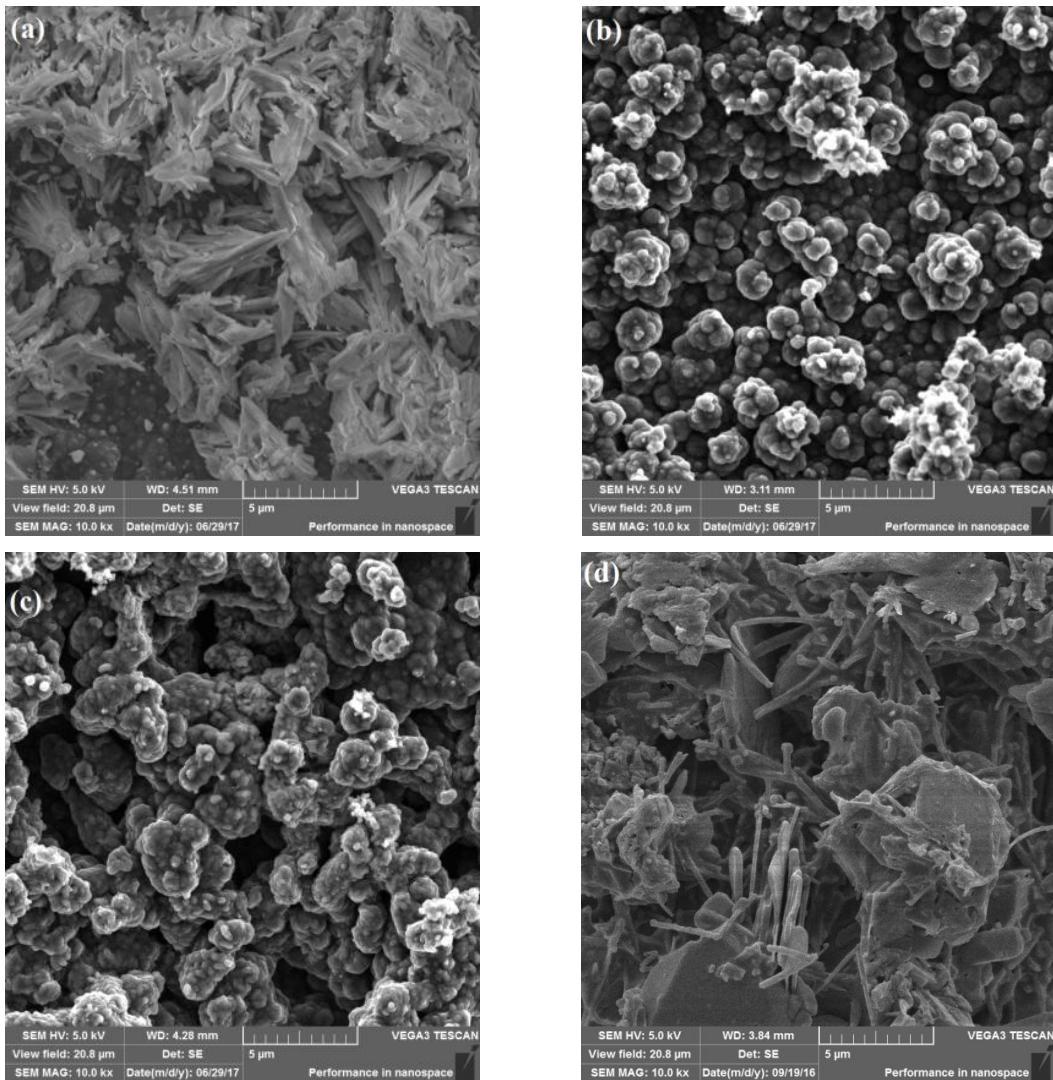


Figura 18. Imagens de MEV com amplificação de 10000 vezes de: (a) PPi, (b) $\text{MnCo}_2\text{O}_{4,5}$ @PPi, (c) $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ @PPi e (d) NTC@PPi.

4.4.2. Caracterização espectroscópica dos eletrodos contendo o PPi e os compósitos híbridos condutores por Raman e por FT-IR

Espectroscopia Raman: Espectroscopia Raman é baseada em um processo de reflexão de luz dada pela interação entre uma onda eletromagnética e a superfície de um determinado meio, no qual, uma fração da luz é refletida enquanto o resto é absorvido pelo material (absorção da radiação). Da parcela da radiação transmitida no decorrer da superfície, parte é absorvida na forma de calor e a outra é retransmitida na forma de luz espalhada. A luz emergente apresenta uma pequena parcela composta de frequências que são diferentes daquela radiação incidente (RODRIGUES E GALZERANI, 2012).

Os processos deste espalhamento inelástico podem ser classificados como: Stokes, quando a frequência da radiação espalhada for menor que a da incidente, indicando que o processo de espalhamento absorveu energia, que é retirada do campo de radiação e transformada no meio espalhador; e Anti-Stokes, quando a frequência da radiação espalhada for maior que a da incidente, o que indica que o processo cedeu energia que foi retirada do meio espalhador e transformada em energia do campo de radiação (RODRIGUES E GALZERANI, 2012).

Para análise da interação entre as radiações e a superfície das amostras analisadas, bem como se houve interação ou revestimento dos óxidos e do NTC pelo PPi, foram realizadas medidas espectroscópicas por Espectroscopias Raman e FT-IR, as quais encontram-se mostradas nas Figuras 19 e 20.

No espectro Raman do $\text{MnCo}_2\text{O}_{4,5}$, Figura 19(a), há três picos atribuídos ao estiramento da ligação **M-O** em 483 , 620 e 691 cm^{-1} associados aos modos vibracionais presentes entre Mn-O e Co-O (HAO et al., 2015). Já no espectro Raman do $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (Figura 19(b)) observam-se picos a 283 e 315 cm^{-1} que são atribuídos aos modos de flexão das unidades BiO_5 e BiO_6 , e picos em 410 e 449 cm^{-1} que apareceram devido aos modos de vibrações associadas de uma combinação entre modos de estiramentos e flexão assimétricos da ligação Bi-O (PEREIRA et al., 2014). Os picos característicos do óxido $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ desaparecem no espectro Raman do compósito híbrido ($\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3@\text{PPi}$) sugerindo recobrimento uniforme pelo polímero condutor.

Os espectros de Raman do PPi, do $\text{MnCo}_2\text{O}_{4,5}@\text{PPi}$ e do $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3@\text{PPi}$ (Figuras 19(a) e (b)) mostraram os picos característicos do PPi e a ausência de picos atribuídos aos modos vibracionais dos óxidos $\text{MnCo}_2\text{O}_{4,5}$ no espectro do compósito $\text{MnCo}_2\text{O}_{4,5}@\text{PPi}$ e do $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ no $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3@\text{PPi}$. Tais fatos podem ser associados aos revestimentos homogêneos do PPi sobre as partículas de $\text{MnCo}_2\text{O}_{4,5}$ e $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$, o que corrobora com os dados de MEV (Figuras 18(b) e (c)).

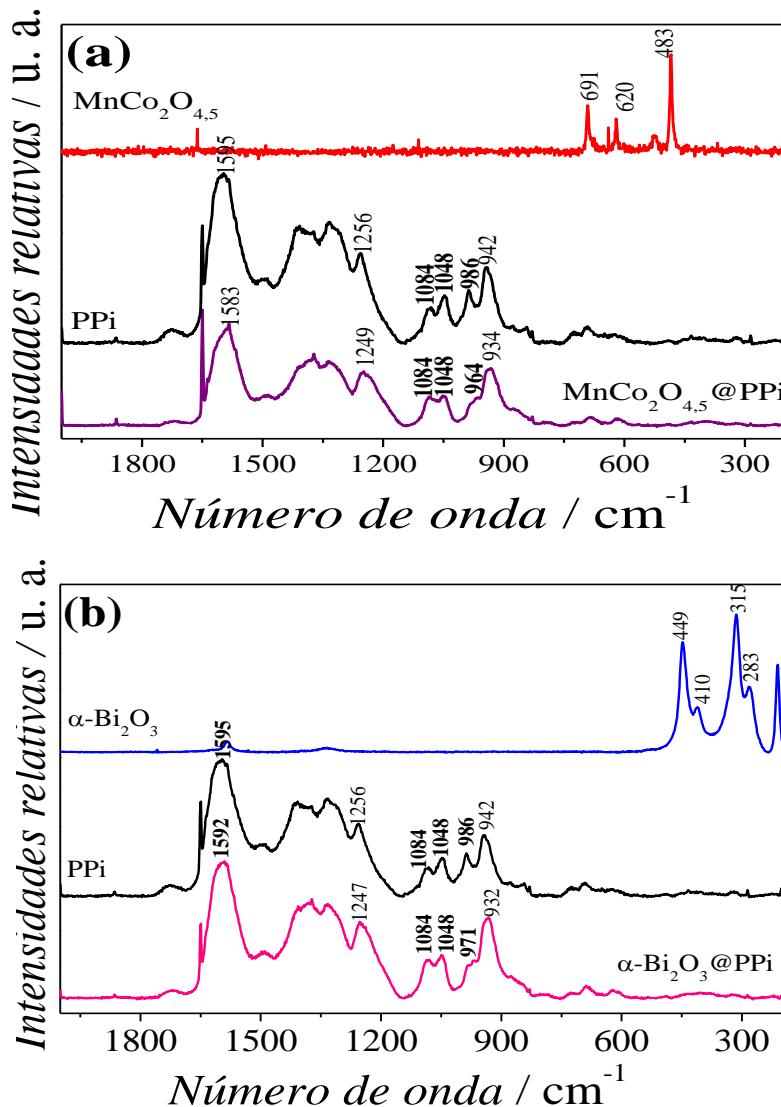


Figura 19. Espectros de Raman de: MnCo₂O_{4,5} e MnCo₂O_{4,5}@PPi em (a) e α-Bi₂O₃ e α-Bi₂O₃@PPi em (b).

Os picos do espectro do PPi, MnCo₂O_{4,5}@PPi e α-Bi₂O₃@PPi foram associados ao estado do PPi oxidado que se mostra superior nos compósitos em comparação ao PPi puro, o que indica maiores conjugações das cadeias poliméricas quando sintetizados sobre os óxidos. Os picos duplos em 1048 e 1084 cm⁻¹ são designados à deformação no plano da ligação C-H do PPi na sua forma oxidada (ALSHAREEF et al., 2011), o qual as intensidades indicam predominância da forma oxidada do PPi e estão associadas à altos valores de condutividades e níveis de dopagens correspondentes.

Os dados de Raman apresentados nas Figuras 19(a) e (b) mostram maior presença do estado oxidado (bipolaron) nos compósitos de PPi pelo revestimento dos óxidos pelo PPi, sugerindo maior conjugação da cadeia polimérica em relação ao PPi

puro. Contudo, apresentam bandas a 964 cm^{-1} , $\text{MnCo}_2\text{O}_{4.5}@\text{PPi}$ e 971 cm^{-1} para $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3@\text{PPi}$, e 1583 cm^{-1} , $\text{MnCo}_2\text{O}_{4.5}@\text{PPi}$ e 1592 cm^{-1} para $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3@\text{PPi}$, que são atribuídas à forma reduzida do PPi uma vez que há uma série de comprimentos de conjugação no polímero condutor (LIU e HWANG, 2000).

Espectroscopia na Região do Infravermelho: Espectroscopia na região do infravermelho do espectro eletromagnético é uma técnica baseada nas vibrações moleculares que ocorrem pela interação entre uma radiação eletromagnética com uma determinada matéria. Os diferentes tipos de vibrações entre átomos, dependendo dos tipos de ligações interatômicas e das suas energias, provocam fenômenos de interferências (princípios de interferômetros presentes nos equipamentos atuais (RODRIGUES E GALZERANI, 2012)) entre duas radiações oriundas de um feixe dividido em duas partes que percorrem caminhos diferentes e que são absorvidos ou espalhados pela interação da radiação com a amostra (STUART, 2004); (RODRIGUES E GALZERANI, 2012).

Entretanto, para que ocorra a absorção da radiação é necessário que haja variação do momento de dipolo elétrico da molécula como consequência de seu movimento vibracional ou rotacional. Nessas circunstâncias, o campo elétrico alternante da radiação incidente interage com a molécula, originando os espectros (STUART, 2004).

A vibração dos átomos no interior de uma molécula apresenta energia coerente com a região do espectro eletromagnético correspondente ao infravermelho (100 a 1000 cm^{-1}). As vibrações moleculares são classificadas em **estiramento** (assimétrico e simétrico) e **deformação** (fora e dentro do plano).

A caracterização espectroscópica do NTC, PPi e compósito híbrido NTC@PPi foram realizadas por FT-IR (Figura 20). O espectro de infravermelho obtido para o PPi mostrou uma banda em 1404 cm^{-1} correspondente ao estiramento vibracional da ligação C-N de grupos de aminas aromáticas e bandas correspondentes aos estiramentos da ligação C-H entre 1402 e 1047 cm^{-1} . As bandas na região entre 3000 e 3750 cm^{-1} corresponde ao estiramento da ligação N-H de amina (RAJAGOPALAN e IROH, 2002). A banda em 1201 cm^{-1} pode estar associada ao estiramento da ligação do grupo $-\text{N}^+\text{H}=$, o qual é originado pela estrutura bipolarônica do PPi, evidenciando a forma condutora do PPi (RYU et al., 2001).

O espectro de infravermelho do compósito híbrido NTC@PPi apresenta as bandas características do NTC e do PPi. Cabe ressaltar a presença de um pico adicional em 1614 cm^{-1} correspondente à associação C-C e C=O do NTC e o aumento da banda em 1201 cm^{-1} , indicando que o PPi no compósito encontra-se na sua forma condutora. Cabe ressaltar que a banda correspondente a C=O, no espectro do compósito NTC@PPi (1614 cm^{-1}) encontra-se deslocada em relação ao espectro do NTC (1639 cm^{-1}) para menores valores de números de ondas, indicando diminuição da energia desta ligação que pode ser associada à interação entre C=O (NTC) e N-H (PPi).

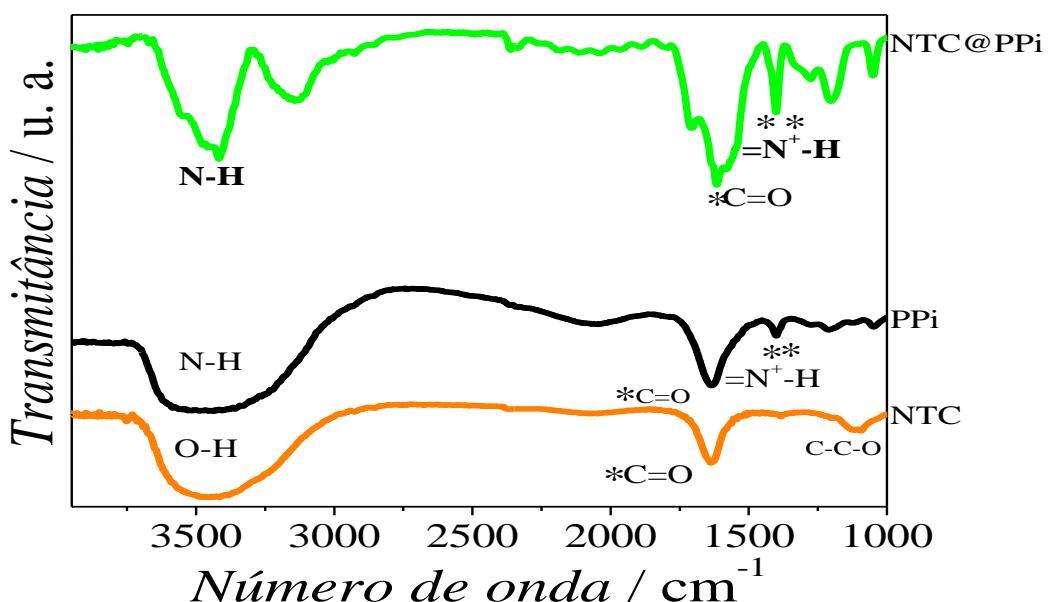


Figura 20. Espectros de FT-IR do NTC@PPi, PPi e NTC.

4.5. Caracterização eletroquímica dos eletrodos

4.5.1. *Estabilidade eletroquímica dos eletrodos $Pt/MnCo_2O_{4,5}@PPi$, $Pt/\alpha-Bi_2O_3@PPi$ e $Pt/NTC@PPi$ vs. $Ag_{(s)}/AgCl_{(s)}/Cl_{(aq)}$ por VC*

Voltametria cíclica: A voltametria cíclica é uma técnica potenciodinâmica comumente empregada no estudo dos processos redox e a reversibilidade de diferentes materiais depositados no eletrodo de trabalho ou em solução (ORTEGA, 2017). Os sinais de excitação são o potencial em função do tempo e os sinais de resposta são corrente (densidade de corrente, j em $mA\text{ cm}^{-2}$) em função do potencial, E em V. Nesta técnica, aplica-se uma varredura contínua de potenciais no eletrodo de trabalho (a qual é medida vs. eletrodo de referência) e mede-se a corrente originada no contra-

eletrodo. Ademais, consiste em uma dupla varredura linear de potencial em relação ao tempo (varredura triangular).

Ao se considerar um supercapacitor ideal, no qual o processo de armazenamento de carga é puramente capacitivo, a VC seria um retângulo perfeito, devido à correlação entre a velocidade de varredura (dV/dt) e Capacitância (C) para um supercapacitor ideal ser constante, desta forma, i se torna constante para o experimento. Assim, um supercapacitor ideal apresenta valores positivos e constantes para a corrente durante a varredura temporal de potencial crescente e valores negativos e de mesmo módulo (e constante) para a varredura decrescente, resultando em um perfil perfeitamente retangular (ORTEGA, 2017).

Os eletrodos Pt/MnCo₂O_{4,5} e Pt/MnCo₂O_{4,5}@PPi (Figura 21(a)), Pt/α-Bi₂O₃ e Pt/α-Bi₂O₃@PPi (Figura 21(b)) foram eletroquimicamente avaliados por VC em meio aquoso de Na₂SO₄ 1 mol L⁻¹ no intervalo de potencial de -0,30 a 0,70 V vs. Ag_(s)/AgCl_(s)/Cl⁻_(aq) a 50 mV s⁻¹.

Os voltamogramas cíclicos indicaram perfis predominantemente capacitivos para todos os eletrodos avaliados com valores de densidades de correntes e consequentemente cargas totais obtidas para os eletrodos contendo os compósitos híbridos condutores superiores aos eletrodos contendo os óxidos o que indica uma interação efetiva entre PPi-óxidos, no qual os óxidos auxiliam na melhoria da taxa de transferência eletrônica do PPi.

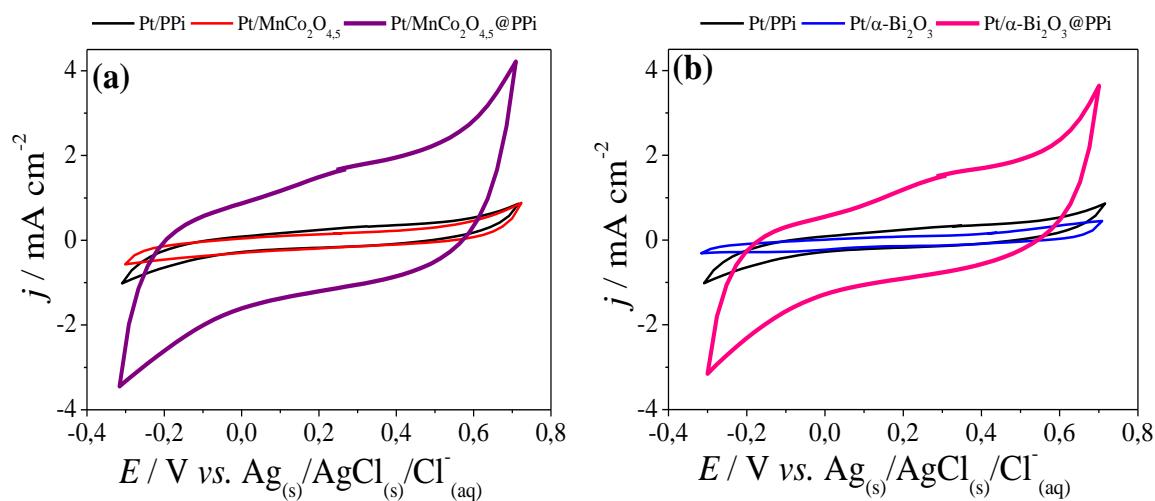


Figura 21. Voltamogramas cíclicos realizados a 50 mV s⁻¹ em Na₂SO₄ 1 mol L⁻¹ dos eletrodos de Pt/MnCo₂O_{4,5} e Pt/MnCo₂O_{4,5}@PPi em (a) e Pt/α-Bi₂O₃ e Pt/α-Bi₂O₃@PPi em (b).

Já no caso dos eletrodos Pt/NTC, Pt/PPi e Pt/NTC@PPi, estes foram eletroquimicamente avaliados por VC em meio orgânico de EC/DMC contendo 1 mol L⁻¹ de LiClO₄ no intervalo de potencial de -0,20 a 0,80 V *vs.* Ag_(s)/AgCl_(s)/Cl⁻_(aq) a 50 mV s⁻¹. Os voltamogramas cíclicos do eletrodo Pt/NTC@PPi e seus constituintes mostraram perfis capacitivos, característicos de processos de acúmulo de cargas na superfície do NTC (típico para materiais carbônicos), com aumento das densidades de correntes e consequentemente cargas totais para o compósito.

Pelo voltamograma cíclico do eletrodo Pt/NTC@PPi em relação aos constituintes e em comparação aos demais eletrodos contendo os compósitos com óxidos-PPi (Figura 21) observa-se que a interação $\pi-\pi$ NTC-PPi e pelas ligações de hidrogênio entre COOH (NTC-funcionalizado) e NH (PPi) mostraram serem mais efetivas e contribuíram para a maior conjugação da cadeia polimérica e melhoria na taxa de transferência eletrônica do PPi devido à diferença significativa entre os eletrodos dos compósitos em relação às Pt/matrices hospedeiras e Pt/PPi, o que corrobora com os dados de Raman e FT-IR. Assim sendo, a síntese *template* uma alternativa para melhoria nas propriedades eletroquímicas do polímero condutor.

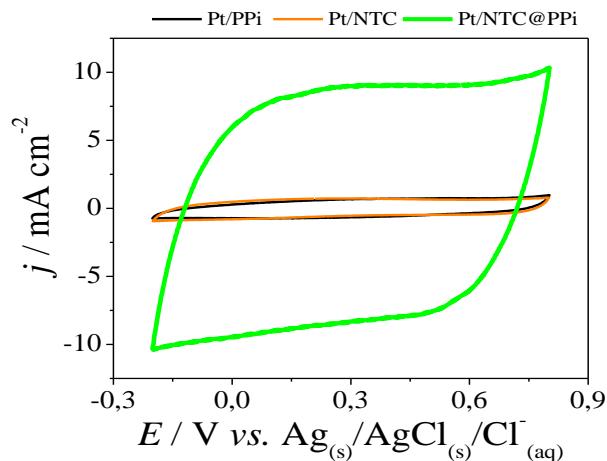


Figura 22. Voltamogramas cíclicos realizados a 50 mV s⁻¹ em EC/DMC contendo 1 mol L⁻¹ de LiClO₄ dos eletrodos de Pt/PPi, Pt/NTC e Pt/NTC@PPi.

Os voltamogramas cíclicos dos eletrodos contendo os compósitos híbridos apresentaram valores de cargas totais superiores àqueles contendo os óxidos e o NTC, indicando interações entre o PPi e os materiais inorgânicos com intensificação das propriedades eletroquímicas correlacionado com a maior conjugação da cadeia

polimérica, que proporciona maior condutividade ao compósito resultante. A Tabela 2 mostra os valores de cargas totais (Q_t) obtidos pelos voltamogramas cíclicos das Figuras 21(a), (b) e 22.

Tabela 2. Valores de cargas totais dos eletrodos de Pt/MnCo₂O_{4,5}@PPi, Pt/α-Bi₂O₃@PPi e Pt/NTC@PPi e dos eletrodos contendo os óxidos e o NTC.

Eletrodos	Q_t / mC
Pt/MnCo₂O_{4,5}@PPi	63,34
Pt/MnCo ₂ O _{4,5}	10,00
Pt/α-Bi₂O₃@PPi	50,00
Pt/α-Bi ₂ O ₃	6,50
Pt/NTC@PPi*	120,00
Pt/NTC*	10,60

*dispositivos montados e testados em meio orgânico.

Os valores de cargas totais obtidas para os eletrodos em estudo mostraram que os compósitos híbridos condutores apresentam propriedades promissoras e que a síntese do PPi sobre matrizes hospedeiras é efetiva para obtenção de polímero com maior conjugação da cadeia polimérica e, consequentemente, maior condutividade eletrônica quando comparado ao PPi sintetizado em uma superfície lisa (eletrodo de Pt). Em comparação pôde-se constatar aumentos significativos com carga total obtido para o eletrodo Pt/NTC@PPi ($Q_t = 120,00 \text{ mC}$) é aproximadamente **12x** superior ao valor de carga total do Pt/NTC ($Q_t = 10,60 \text{ mC}$).

4.5.2. Testes de carga e descarga eletroquímica dos eletrodos Pt/MnCo₂O_{4,5}@PPi, Pt/α-Bi₂O₃@PPi e Pt/NTC@PPi vs. Ag_(s)/AgCl_(s)/Cl_(aq) por Cronopotenciometria galvanostática

Testes de carga/descarga galvanostática (CDG): Os testes galvanostáticos são baseados na aplicação de uma corrente externa constante (I) a uma célula eletroquímica enquanto registra-se a variação de potencial do eletrodo de trabalho, medidos versus um eletrodo de referência. Deste modo, o sinal de excitação é a corrente e o sinal de resposta é o potencial em função ao tempo (ORTEGA, 2017).

Para um sistema, cujos eletrodos encontram-se não polarizados, na ausência de corrente externa, os potenciais desses eletrodos são denotados em relação ao potencial do eletrodo de referência utilizado no sistema eletroquímico. Esses potenciais são denominados de potenciais de circuito aberto e são devido ao potencial intrínseco do eletrodo de trabalho *vs.* o de referência e também à adsorção de moléculas e íons nos eletrodos que geram uma diferença de potencial nas interfaces eletrodo/eletrolito.

Para os dispositivos que os processos de armazenamento de carga são **puramente capacitivos** e, considerando que os valores de capacidade dos eletrodos são constantes, a variação de potencial em função do tempo é linear (ORTEGA, 2017). Desta maneira, para o processo de carga o cronopotenciograma tem inclinação de 45° e para o processo de descarga uma inclinação de -45° (ou 315°), devido às cargas (positiva e negativa) que são adsorvidas na superfície dos eletrodos.

Os cronopotenciogramas dos eletrodos Pt/MnCo₂O_{4,5}@PPi e Pt/α-Bi₂O₃@PPi (Figura 23) foram realizados à corrente específica de 7,0 A g⁻¹, em Na₂SO₄ 1 mol L⁻¹ no intervalo de -0,30 a 0,70 V *vs.* Ag_(s)/AgCl_(s)/Cl⁻_(aq). Os cronopotenciogramas obtidos para os eletrodos híbridos apresentaram perfis semelhantes, sendo característicos de processos faradaicos em conjunto com processos capacitivos que indica a aplicação como eletrodos em pseudocapacitores.

Além disso, cabe ressaltar que os valores de capacidades específicas de descarga dos eletrodos compósitos híbridos foram 502,73 F g⁻¹ e 462,83 F g⁻¹, respectivamente, para o eletrodo Pt/MnCo₂O_{4,5}@PPi e Pt/α-Bi₂O₃@PPi, ambos obtidos para o 50º ciclo de descarga. Tais eletrodos apresentaram eficiências coulômbicas de aproximadamente 96,14% e 93,26%, respectivamente, indicando uma boa reversibilidade redox durante os testes de CDG, como mostrados na Figura 23.

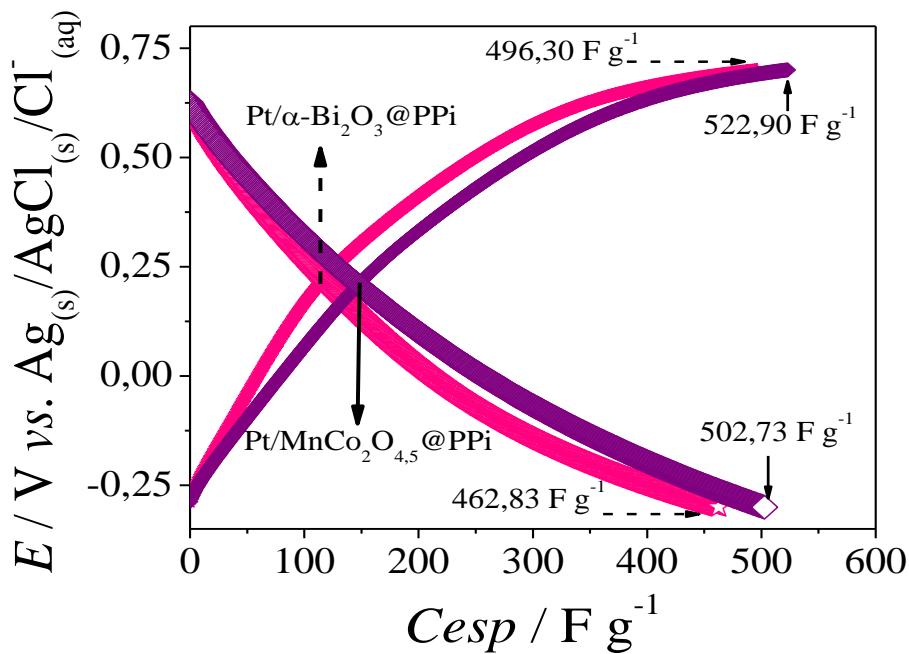


Figura 23. Curvas de carga/descarga galvanostáticas para o 50º ciclo realizado a $7,0 \text{ A g}^{-1}$ em $\text{Na}_2\text{SO}_4 1 \text{ mol L}^{-1}$ no intervalo de -0,30 a 0,70 V vs. $\text{Ag}_{(s)}/\text{AgCl}_{(s)}/\text{Cl}_{(aq)}$ dos eletrodos de $\text{Pt/MnCo}_2\text{O}_{4,5}@\text{PPi}$ (0,10 mg) e $\text{Pt}/\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3@\text{PPi}$ (0,10 mg).

O teste de CDG foram realizados para os eletrodos de $\text{Pt/NTC}@\text{PPi}$ simulando um CDCE. Para a montagem destes dispositivos, selecionaram-se dois eletrodos com cargas totais semelhantes, que então foram utilizados como eletrodo positivo (eletrodo de trabalho) e eletrodo negativo (contra-eletrodo/eletrodo de referência). As montagens dos dispositivos nesta configuração de CDCE foram escolhidas devido à linearidade dos cronopotenciógramas apresentados por estes, que sugerem a aplicação como eletrodos em supercapacitores de dupla camada elétrica (FARAJI; ANI, 2015); (ORTEGA, 2017).

Nas curvas de carga e descarga do dispositivo constituído pelo compósito híbrido NTC@PPi pôde-se observar maior simetria entre as curvas de carga e de descarga, com a resposta linear de $E \times C_{esp}$, característico de um perfil capacitivo, com valores de capacidade específica de descarga de $510,40 \text{ F g}^{-1}$ para o 50º ciclo de carga/descarga, mostrando ser promissor para a aplicação como eletrodo em CDCEs (Figura 24). Outro aspecto indicativo da maior simetria apresentado por este capacitor eletroquímico, quando comparado aos anteriores, foram os potenciais onde as curvas de carga e descarga se interceptaram (Tabela 3).

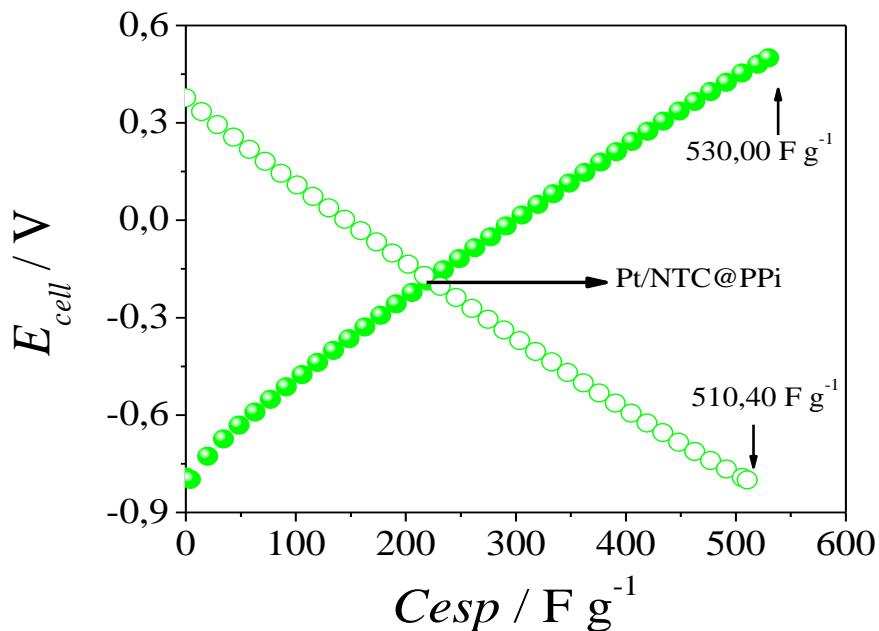


Figura 24. Curvas de carga/descarga galvanostáticas para o 50º ciclo realizados a $12,0 \text{ A g}^{-1}$ em EC/DMC contendo 1 mol L^{-1} de LiClO_4 no intervalo de -0,79 a 0,49 V do eletrodo de Pt/NTC@PPi (0,10 mg).

Em comparação aos perfis e, consequentemente, aos desempenhos eletrouquímicos dos eletrodos frente ao processo de carga e descarga galvanostática, foram calculadas as porcentagens dos processos na intersecção dos gráficos de carga e descarga para os compósitos híbridos condutores estudados, os quais são mostrados na Tabela 3.

Tabela 3. Porcentagens do processo de descarga dos eletrodos $\text{Pt/MnCo}_2\text{O}_{4,5}@\text{PPi}$, $\text{Pt}/\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3@\text{PPi}$ e $\text{Pt/NTC}@\text{PPi}$ obtidos pela intersecção dos gráficos de carga e descarga.

Eletrodos	$E_{\text{interseção}} / \text{V}$	E_i / V	E_f / V	Porcentagem de capacidade de descarga / %
$\text{Pt/MnCo}_2\text{O}_{4,5}@\text{PPi}$	+0,21	+0,62	-0,30	29,83
$\text{Pt}/\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3@\text{PPi}$	+0,22	+0,62	-0,30	23,78
$\text{Pt/NTC}@\text{PPi}^*$	-0,18	+0,30	-0,79	43,10

Pelos dados da Tabela 3 verifica-se que os eletrodos compósitos de PPi com os óxidos apresentaram os perfis distintos quando comparado ao eletrodo compósito do PPi com NTC, sendo que este apresentou perfil semelhante ao de um supercapacitor de

dupla camada elétrica ou supercapacitor simétrico. Desta forma, o **Pt/NTC@PPi** apresentou maior simetria entre os processos de carga e descarga devido à intersecção entre as curvas (Figuras 26 e 27) corresponder à **43,10%** do valor de capacitância total (**510,40 F g⁻¹**). Os demais eletrodos apresentaram, na intersecção, o correspondente a 29,83% (Pt/MnCo₂O_{4,5}@PPi) e 23,78% (Pt/α-Bi₂O₃@PPi) do processo total de descarga.

4.5.3. Caracterização eletroquímica por Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE)

Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE): técnica utilizada para análise de processos eletroquímicos que ocorrem na interface eletrodo/solução eletrolítica. Consiste na investigação de um material que é posto entre dois eletrodos com aplicação de uma tensão senoidal e posterior medida da corrente elétrica (resposta) resultante a uma determinada frequência (BARSOUKOV e MACDONALD, 2005).

A EIE apresenta algumas vantagens em relação às demais técnicas eletroquímicas, sendo elas: (i) utilização de sinais de baixas amplitudes; (ii) técnica não destrutiva devido à pequena amplitude de perturbação (10 mV), a qual mantém as reações redox do eletrodo no estado estacionário; (iii) obtenção dos valores de resistência de polarização (R_p), resistência de transferência de carga (R_{ct}) e capacitância da dupla camada elétrica podem ser obtidos em uma mesma medida (BARSOUKOV e MACDONALD, 2005).

Modelos de circuitos eletrônicos simples (em série ou em paralelo) podem ser usados para representar os sistemas eletroquímicos investigados, sendo constituídos por resistores, capacitores ou indutores correspondentes à impedância faradaica (Z_f) ou a constante de Warburg (Z_w) relacionadas aos processos difusoriais, conforme ilustrado na Figura 25 (BARSOUKOV e MACDONALD, 2005).

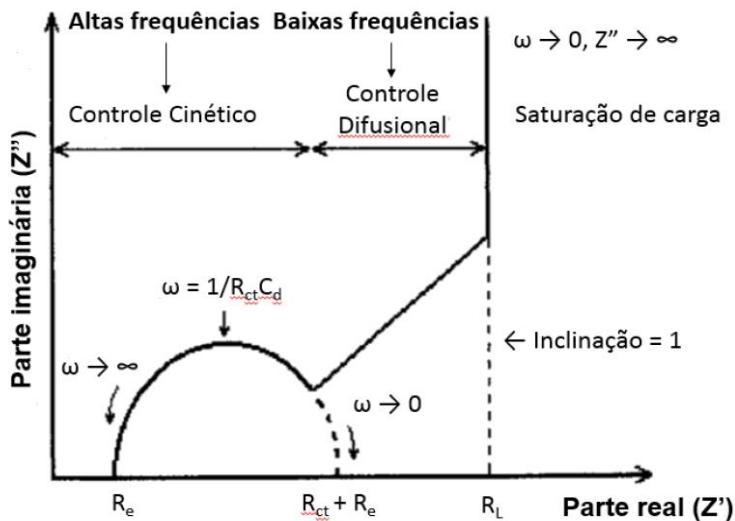


Figura 25. Diagrama de Nyquist ideal para um polímero eletroativo. *Fonte:* BARSOUKOV e MACDONALD, (2005).

Os diagramas de Nyquist dos compósitos híbridos Pt/MnCo₂O_{4,5}@PPi (Fe Pt/α-Bi₂O₃@PPi estão mostrados nas Figuras 26(a) e (b), respectivamente. Cabe ressaltar que os valores de impedância dos compósitos híbridos condutores foram bem inferiores aos dos Pt/óxidos e do Pt/PPi, devido ao favorecimento da taxa de transferência eletrônica pelo revestimento das partículas de MnCo₂O_{4,5} e do α-Bi₂O₃ pelo PPi, conforme observado nos MEVs dos compósitos (Figuras 18(b) e (c)). As cadeias poliméricas do PPi interconectam as partículas dos óxidos, aumentando assim a condutividade eletrônica dos compósitos (KARTHIKEYAN et al., 2013).

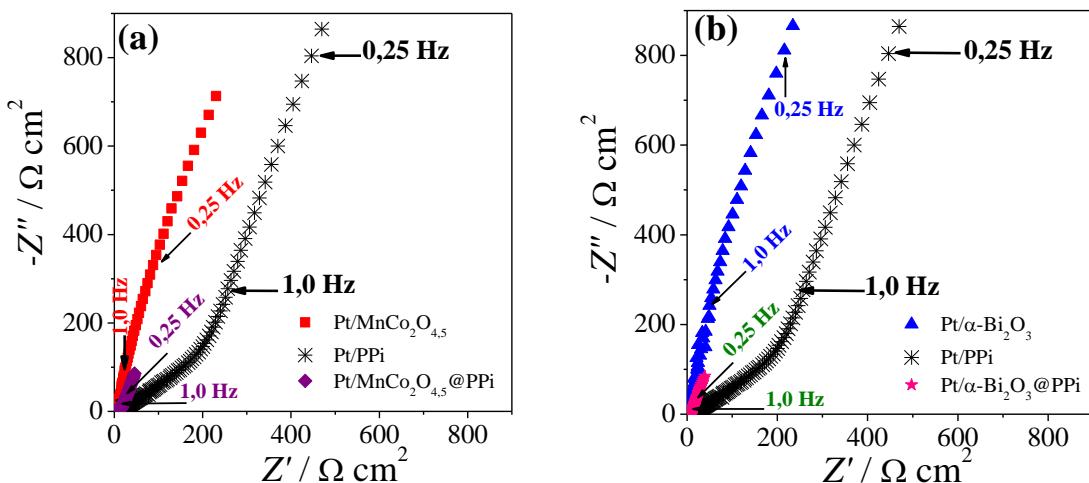


Figura 26. Diagramas de Nyquist dos eletrodos: (a) Pt/MnCo₂O_{4,5}, Pt/PPi e Pt/MnCo₂O_{4,5}@PPi e (b) Pt/α-Bi₂O₃, Pt/PPi e Pt/α-Bi₂O₃@PPi.

O diagrama de Nyquist do Pt/NTC@PPi apresentou valores de impedância superiores aos obtidos pelos eletrodos de Pt/PPi e Pt/NTC. O aumento da transferência de carga neste compósito híbrido condutor é devido ao efeito dopante do PPi ou a transferência de carga entre PPi-NTC. Os NTC são bons aceptores de cargas enquanto o PPi é um bom doador de elétrons. Estes dados corroboram com os resultados dos espectros de FT-IR, que sugere uma deslocalização de elétrons no compósito. Além disso, a alta relação da área superficial específica dos NTC favorece a conjugação da cadeia polimérica do PPi e, consequentemente, promove uma maior condutividade eletrônica no compósito híbrido condutor.

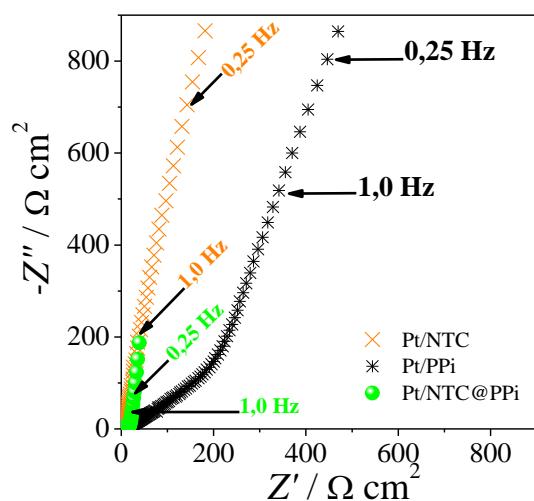


Figura 27. Diagramas de Nyquist dos eletrodos Pt/NTC, Pt/PPi e Pt/NTC@PPi.

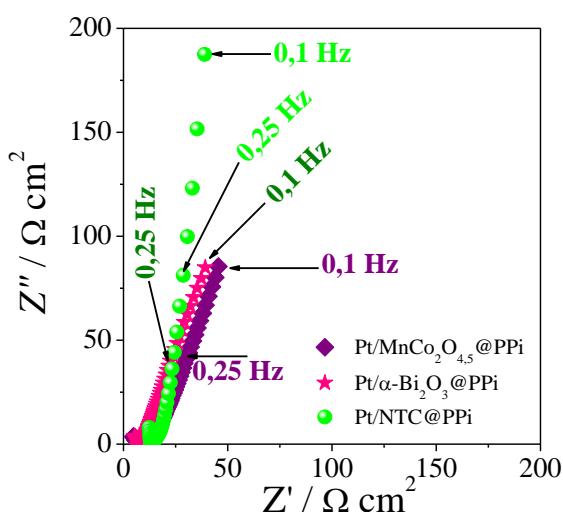


Figura 28. Diagramas de Nyquist dos eletrodos Pt/MnCo₂O_{4,5}@PPi, Pt/α-Bi₂O₃@PPi e Pt/NTC@PPi.

Comparando-se os diagramas de Nyquist dos compósitos híbridos sintetizados, o de Pt/NTC@PPi foi o que apresentou o perfil mais capacitivo com inclinação de 90° em relação ao eixo real de impedância, corroborando com os perfis mais simétricos apresentados nos testes de carga e descarga (Figura 24), os quais apresentaram uma porcentagem de 43% do valor da capacidade total (Tabela 3) e também com o perfil capacitivo apresentado pelo voltamograma cíclico (Figura 22). Portanto, dentre os compósitos híbridos condutores, o de NTC@PPi seria o mais promissor para aplicação como eletrodos em supercapacitores do tipo I.

4.6. Avaliação dos eletrodos para aplicações em supercapacitores

Os valores de capacidade, energia, potência específica e eficiência coulômbica, que são parâmetros de análise para a possível aplicação de eletrodos em dispositivos eletrônicos de armazenamento e conversão de energia, para os eletrodos dos óxidos, NTC e compósitos estudados estão apresentados na Tabela 4.

Tabela 4. Valores de capacidade, carga total, potência, energia específicas e eficiência coulômbica para o 50º ciclo e dos eletrodos de Pt/MnCo₂O_{4,5}@PPi, Pt/α-Bi₂O₃@PPi e Pt/NTC@PPi.

Eletrodos	Q _t / mC	C _{esp} / F g ⁻¹	U _{esp} / Wh kg ⁻¹	P _{esp} / kW kg ⁻¹	Eficiência / %	
					coulômbica / %	
Pt/MnCo₂O_{4,5}@PPi	63,34	502,73	194,65	11,09	96,14	
Pt/MnCo ₂ O _{4,5}	10,00	236,96	114,67	5,26	94,00	
Pt/α-Bi₂O₃@PPi	50,00	462,83	167,20	10,71	93,26	
Pt/α-Bi ₂ O ₃	6,50	107,30	38,76	4,70	94,70	
Pt/NTC@PPi*	120,00	510,40	163,33	16,66	96,30	
Pt/NTC*	10,60	75,00	13,50	11,04	80,00	

*dispositivos montados e testados em meio orgânico.

De acordo com os valores apresentados na Tabela 4 conclui-se que os eletrodos constituídos pelos compósitos híbridos condutores obtidos pelo revestimento de matrizes pelo PPi são promissores para a aplicação como supercapacitores. Particularmente, para supercapacitores de dupla camada elétrica o mais indicado foi o

eletrodo Pt/NTC@PPi por apresentar maiores valores de potência específica (quesito para tal aplicação (ORTEGA, 2017)) e para pseudocapacitores, o eletrodo Pt/MnCo₂O_{4,5}@PPi por apresentar maior valor de energia específica.

Tais fatos são indícios da forte interação entre esses materiais e o recobrimento homogêneo do PPi sobre as estruturas do NTC e óxidos protegendo-os durante o processo de carga e descarga (HU et al., 2015). Cabe ressaltar, que os dois eletrodos (Pt/NTC@PPi e Pt/MnCo₂O_{4,5}@PPi) permitem a produção de supercapacitores híbridos, no qual o potencial de uso se torna superior aos demais supercapacitores, pois permitem maiores janelas de estabilidades eletroquímicas e a possibilidades de utilizações de dois meios distintos (meio aquoso e meio orgânico).

No entanto, para comparação dos materiais estudados no presente trabalho com a literatura são mostradas na Tabela 5 as respostas eletroquímicas e o desempenho para aplicação como eletrodos em dispositivos eletrônicos de armazenamento de energia, bem como eletrodos em supercapacitores de alguns materiais estudados por alguns autores nos últimos anos.

Tabela 5. Comparação entre valores de capacitâncias para óxidos e compósitos reportados na literatura.

Material	Capacitância	Densidade de corrente ou Velocidade de varredura	Ciclos (carga/des carga)	Referência
MnCo ₂ O _{4,5}	151,20 F g ⁻¹	0,0050 V s ⁻¹	-	(LI et al., 2015)
Bi ₂ O ₃ (potencial catódico)	276,00 F g ⁻¹	0,050 V s ⁻¹	-	(HUANG et al., 2015)
NTC@PPi	1269,00 F g ⁻¹	0,0050 A cm ⁻²	1000	(CHEN et al., 2017)
Co ₃ O ₄ //Co ₃ O ₄ @PPi	1028,00 F g ⁻¹ (massa PPi) e 342,81 F g ⁻¹ (massa Co ₃ O ₄)	0,0025 A cm ⁻²	1000	(XU et al., 2017)
Co ₃ O ₄ @PPi	1,02 F cm ⁻²	0,0500 A cm ⁻²	10.000	(WU et al., 2017)
Grafeno/PPi hidrogel	363 F cm ⁻³	0,0010 A cm ⁻³	12.000	(WU e LIAN, 2017)

Ao se comparar os valores encontrados na Tabela 4 com aqueles mostrados na Tabela 5 pode-se afirmar que os materiais estudados no presente trabalho são

promissores para a aplicação como eletrodos em dispositivos eletrônicos de armazenamento de energia, ressaltando a aplicação como eletrodos em capacitores híbridos.

5 – CONCLUSÕES

Os DRX do óxido $MnCo_2O_{4,5}$, sintetizado via reação em estado sólido e do óxido Bi_2O_3 , sintetizado via reação solvotermal, apresentaram planos de difração semelhantes aos relatados na literatura e sem picos secundários, os quais foram indexados às estruturas cúbica e monoclinica, respectivamente, e os MEV dos óxidos mostraram morfologias distintas.

As imagens de MEV dos compósitos híbridos e os espectros de Raman mostraram o revestimento homogêneo, e formação de filme fino, do PPi sobre os óxidos ou NTC com aumento dos diâmetros dos hospedes e maior conjugação da cadeia polimérica de PPi, refletindo nas propriedades eletroquímicas dos eletrodos contendo os compósitos híbridos.

As caracterizações eletroquímicas por VC e CDG mostraram valores de densidades de correntes e consequentemente cargas totais, capacitâncias específicas, potências e energias específicas, obtidos para os eletrodos constituídos pelos compósitos híbridos superiores àqueles de seus constituintes.

As voltametrias cíclicas de caracterização indicaram um valor de carga total para o eletrodo Pt/NTC@PPi de aproximadamente 9x os valores de cargas totais obtidas (120,00 mC) para os eletrodos Pt/PPi (12,40 mC) e Pt/NTC (10,60 mC), indicando uma intensificação das propriedades eletroquímicas.

Portanto, a partir dos resultados obtidos, pôde-se concluir que o revestimento dos materiais inorgânicos e NTC por polímeros condutores vêm como alternativa viável para produção de materiais com propriedades eletroquímicas intensificadas e aplicação como eletrodos em dispositivos eletrônicos de conversão e armazenamento de energia, tal como em supercapacitores.

Dentre os materiais estudados o que apresentou as melhores propriedades eletroquímicas para a aplicação como eletrodos em supercapacitores foi o eletrodo Pt/NTC@PPi resultante das interações π - π do polímero condutor-NTC e as ligações de hidrogênio, juntamente com a elevada área superficial específica do NTC que favorece

o acúmulo de cargas na superfície do compósito resultante. O que permite a aplicação como eletrodos em supercapacitores de dupla camada elétrica.

Ademais, em relação aos óxidos estudados, aquele que apresentou os melhores valores de capacidade específica, potência específica e energia específica, bem como aumento significativo da carga total e perfil capacitivo foi o $MnCo_2O_{4,5}$. Portanto, o compósito híbrido de $Pt/MnCo_2O_{4,5}@PPi$ também é promissor como eletrodo em pseudocapacitores.

Portanto, os compósitos híbridos condutores podem ser utilizados tanto como eletrodos em capacitores de dupla camada elétrica e pseudocapacitores, bem como, na montagem dos supercapacitores híbridos, o qual têm mostrado elevadas aplicabilidades tecnológicas e demonstrado ser promissores para o crescimento técnico-científico atual.

6 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Abel, M. T.; Camalet, J. L.; Chehimi, M. M.; Watts, J. F.; Zhdan, P. A., A solvent effect on the morphology PMMA-coated polypyrroles surfaces. *Synthetic Metals*, v. 81, n.1, p. 23-31, 1996. [https://doi.org/10.1016/0379-6779\(96\)80225-6](https://doi.org/10.1016/0379-6779(96)80225-6)

Akieh, M. N.; Latonen, R-M; Lindholm, S.; Ralph, S. F. Electrochemically controlled ion transport across polypyrrole/multi-walled carbon nanotubes composite membranes. *Synthetic Metals*, v. 161, p. 1906-1914, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2011.06.034>

Alshareef, H. N.; Chen, W.; Rakhi, R. B.; Hu, L.; Xie, X.; Cui, Y. High Performance Nanostructured Supercapacitors on a Sponge. *Nano Letters*, v. 11, p. 5165, 2011. <https://doi.org/10.1021/nl2023433>

Barsoukov, E.; Macdonald, J. R. Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment, and Applications, 2nd Edition, Wiley, 2000.

Borges, R. S. **Materiais nanoestruturados para eletrodo e eletrólito de supercapacitores.** 2013. 139 f. Tese (Doutorado) – Departamento de Química, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2013.

Canobre, S. C.; Xavier, F. F. S.; Fagundes, W. S.; De Freitas, A. C.; Amaral, F. A. Performance of the Chemical and Electrochemical Composites of PPy/CNT as Electrodes in Type I Supercapacitors. *Journal of Nanomaterials*, v. 2015, 13 p., 2015. <https://doi.org/10.1155/2015/560164>

Chen, J.; Huang, Y.; Li, C.; Chen, X.; Zhang, X. Synthesis of NiO@MnO₂ core/shell nanocomposites for supercapacitor application. *Applied Surface Science*, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.10.187>

Chen, Y.; Li, J.; Tan, L.; Li, Q.; Zhang, X.; Xu, H. Electrodeposition of polypyrrole/functionalized-multiwalled carbon nanotubes composite and its application in supercapacitors. *Electrochimica Acta*, v. 258, p. 43-50, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.10.100>

Dickey, F. H. Proceedings of the National Academy of Sciences. USA, v. 35, n. 5, p. 227-229, 1949. <https://doi.org/10.1073/pnas.35.5.227>

Endo, M.; Hayashi, T.; Kim, Y. A.; Muramatsu, H. Development and application of Carbon Nanotubes. *Japanese Journal of Applied physics*, v. 45, p. 4883, 2006. <https://doi.org/10.1143/JJAP.45.4883>

Faez, R.; Reis, C.; De Freitas, P. S.; Kosima, O. K.; Ruggeri, G.; De Paoli M.-A. Polímeros condutores. *Química Nova na Escola*, n. 11, p. 13-18, 2000.

Faraji, S.; Ani, F. N. The development supercapacitor from activated carbon by electroless plating - A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 42, p. 823–834, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.10.068>

Farsi, H.; Moghiminia, S.; Roohi, A.; Hosseini, S. A. Preparation, characterization and electrochemical behaviors of Bi₂O₃ nanoparticles dispersed in silica matrix. *Electrochimica Acta*, v. 148, p. 93–103, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2014.10.040>

Gujar, T. P.; Shinde, V. R.; Lokhande, C. D.; Han, S.-H. Electrosynthesis of Bi₂O₃ thin films and their use in electrochemical supercapacitors. *Journal of Power Sources*, v. 161, p. 1479–1485, 2006. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.05.036>

Hao, P.; Zhao, Z.; Li, L.; Tuan, C.-C.; Li, H.; Sang, Y.; Jiang, H.; Wong, C. P.; Liu, H. The hybrid nanostructure of $\text{MnCo}_2\text{O}_{4,5}$ nanoneedle/carbon aerogel for symmetric supercapacitors with energy density. *Nanoscale*, v. 7, p. 14401-14412, 2015. <https://doi.org/10.1039/C5NR04421A>

Holmberg, S.; Perebikovsky, A.; Kulinsky, L.; Madou, M. 3-D Micro and Nano Technologies for Improvements in Electrochemical Power Devices. *Micromachines*, v. 5, p. 171-203, 2014. <https://doi.org/10.3390/mi5020171>

Hu, J.; Li, M.; Lv, F.; Yang, M.; Tao, P.; Tang, Y.; Liu, H.; Lu, Z. Heterogeneous NiCo_2O_4 @polypyrrole core/sheath nanowire arrays on Ni foam for high performance supercapacitors. *Journal of Power Sources*, v. 294, p. 120-127, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.06.049>

Huang, X.; Zhang, W.; Tan, Y.; Wu, J.; Gao, Y.; Tang, B. Facile synthesis of rod-like Bi_2O_3 nanoparticles as an electrode material for pseudocapacitors. *Ceramics International*, v. 42, p. 2099–2105, 2016. (Short Communication). <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.09.157>

Jeykumari, D. R. S.; Ramaprabhu, S.; Narayanan, S. S. A thionine functionalized multiwalled carbon nanotube modified electrode for the determination of hydrogen peroxide. *Carbon*, v. 45, n. 6, p. 1340–1353, 2007. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2007.01.006>

Ji, W.; Ji, J.; Cui, X.; Chen, J.; Liu, D.; Deng, H.; Fua, Q. Polypyrrole encapsulation on flower-like porous NiO for advanced high-performance supercapacitors. *Chemical Communications*, v. 51, p. 7669-7672, 2015. <https://doi.org/10.1039/C5CC00965K>

Jin, Y.; Wang, L.; Jiang, Q.; Du, X.; Ji, C.; He, X. Mesoporous MnCo_2O_4 microflower constructed by sheets for lithium ion batteries. *Materials Letters*, v. 177, p. 85-88, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2016.04.157>

Kanatzidis, M. G. Polymeric electrical conductors. *Chemical and Engineering News*, 3 dez. p. 36-54, 1990. <https://doi.org/10.1021/cen-v068n049.p036>

Kane, P. F., Larrabee, G. B. Characterization of solid surfaces, Plenum Press, New York, 1974. <https://doi.org/10.1007/978-1-4613-4490-2>

Karthikeyan, K.; Amaresh, S.; Aravindan, V.; Kim, W. S.; Nam, K. W.; Yang, X. Q.; Lee, Y. S. Li(Mn_{1/3}Ni_{1/3}Fe_{1/3})O₂-polyaniline hybrids as cathode active material with ultra-fast charge-discharge capability for lithium batteries. *Journal of Power Sources*, v. 232, p. 240-245, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.12.114>

Krisnan, S. G.; Rahim, M. H. A.; Jose, R. Synthesis and characterization of MnCo₂O₄ cuboidal microcrystals as a high performance pseudocapacitor electrode. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 656, p. 707-713, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.10.007>

Kumar, M.; Subramania, A.; Balakrishnan, K. Preparation of electrospun Co₃O₄ nanofibers as electrode material for high performance asymmetric supercapacitors. *Electrochimica Acta*, v. 149, p. 152-158, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2014.10.021>

Lavall, R. L. **Estrutura e propriedades de materiais eletrólitos e compósitos poliméricos e sua aplicação em capacitores eletroquímicos de dupla camada.** 2008. 157 f. Tese de doutorado – Universidade Federal de Minas Gerais. Departamento de Química. Belo Horizonte – MG.

Leite, C. F. **Estudo de Elétrons e Fônonos em Nanotubos de Carbono por Espalhamento Raman Ressonante.** 2005. 123 f. Tese (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação em Física, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2005.

Li, F.; Albery, W. J. Electrochemical polymerization of Poly(thiophene-3-ethyl acetate) — a new candidate for a rechargeable battery cathode. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, v. 302, p. 279-284, 1991. [https://doi.org/10.1016/0022-0728\(91\)85048-T](https://doi.org/10.1016/0022-0728(91)85048-T)

Li, C.; Balamurugan, J.; Thanh, T. D.; Kim, N. H.; Lee, J. H. 3D hierarchical CoO@MnO_2 core-shell nanohybrid for high-energy solid state asymmetric supercapacitors. *Journal of Materials Chemistry A*, p. 1-13, 2016. DOI: 10.1039/C6TA08532F. <https://doi.org/10.1039/C6TA08532F>

Li, F.; Li, G.; Chen, H.; Jia, J. Q.; Dong, F.; Hu, Y. B.; Shang, Z. G.; Zhang, Y. X. Morphology and crystallinity-controlled synthesis of manganese cobalt oxide/manganese dioxides hierarchical nanostructures for high-performance supercapacitors. *Journal of Power Sources*, v. 296, p. 86-91, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.07.029>

Li, J.; Wu, Q.; Zan, G. A High-Performance Supercapacitor with Well-Dispersed Bi_2O_3 Nanospheres and Active-Carbon Electrodes. *European Journal of Inorganic Chemistry*, p. 5751–5756, 2015. <https://doi.org/10.1002/ejic.201500904>

Li, X.; Zhang, Y.; Xing, W.; Li, L.; Xue, Q.; Yan, Z. Sandwich-like graphene/polypyrrole/layered double hydroxide nanowires for high-performance supercapacitors. *Journal of Power Sources*, v. 331, p. 67-75, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.09.034>

Li, W.; Xu, K.; Song, G.; Zhou, X.; Zou, R.; Yang, J.; Chen, Z.; Hu, J. Facile synthesis of porous $\text{MnCo}_2\text{O}_{4.5}$ hierarchical architectures for high-rate supercapacitors. *Cryst. Eng. Comm.*, v. 16, p. 2335, 2014. <https://doi.org/10.1039/C3CE42581A>

Liu, Y. C.; Hwang, B. J. Identification of oxidized polypyrrole on Raman spectrum. *Synthetic Metals*, v. 113, p. 203, 2000. [https://doi.org/10.1016/S0379-6779\(00\)00188-0](https://doi.org/10.1016/S0379-6779(00)00188-0)

Luan, X.; Jiang, J.; Yang, Q.; Chen, M.; Zhang, M.; Li, L. Facile synthesis of bismuth oxide nanoparticles by a hydrolysis solvothermal route and their visible light photocatalytic activity. *Environmental Engineering and Management Journal*, v. 14, n. 3, p. 703, 2015.

Maia, D. J.; De Paoli, M. A.; Alves, O. L.; Zarbin, A. J. G.; Das Neves, S. Síntese de polímeros condutores em matrizes sólidas hospedeiras. Revisão. *Química Nova*, v. 23, n. 2, p. 204-215, 2000. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422000000200011>

Maity, S.; Chatterjee, A. Textile/Polymer Composites for Sensory Applications. *Journal of Composites*, 2015, Article ID 120516, 6p. <https://doi.org/10.1155/2015/120516>

Mattoso, L. H. C. Polianilinas: síntese, estrutura e propriedades. *Química Nova*, v. 19, n. 4, p. 388-399, 1996.

Menezes, W. G. **Síntese, caracterização e propriedades de materiais híbridos formados entre Polianilina e Óxido de Vanádio obtidos pelo processo Sol-Gel.** 2007. 120 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Programa de Pós Graduação em Química, Universidade Federal do Paraná – UFPR, Curitiba.

Natta, G.; Mazzanti, G.; Corradini, P. Atti Accad. Naz. Lincei, Cl. Sci. Fis. Mat. Nat., Rend. v. 25, p. 3, 1958.

Nayak, P. K.; Grinblat, J.; Levi, E.; Markovsky, B.; Aurbach, D. Effect of cycling conditions on the electrochemical performance of high capacity Li and Mn-rich cathodes for Li-ion batteries. *Journal of Power Sources*, v. 318, p. 9-17, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.03.107>

Nitta, M.; Characteristics of manganese nodules as adsorbents and catalysts a review. *Applied Catalysis*, v. 9, p. 151-176, 1984. [https://doi.org/10.1016/0166-9834\(84\)80061-5](https://doi.org/10.1016/0166-9834(84)80061-5)

Omastova, M.; Micusík, M. Polypyrrole coating of inorganic and organic materials by chemical oxidative polymerisation. *Chemical Papers*, v. 66, n. 5, p. 392–414, 2012. <https://doi.org/10.2478/s11696-011-0120-4>

Ortega, P. F. R. **Desenvolvimento e estudo fundamental de novos supercapacitores e dispositivos híbridos para armazenamento de energia empregando líquidos iônicos como eletrólitos.** 2017. 140 f. Tese (Doutorado em Química) - Departamento de Química do Instituto de Ciências Exatas. Belo Horizonte – MG.

Pan, C.; Lv, Y.; Gong, H.; Jiang, Q.; Miao, S.; Liu, J. Synthesis of Ag/PANI@MnO₂ core-shell nanowires and their capacitance behavior. *RSC Advances*, v. 6, p. 17415-17422, 2016. <https://doi.org/10.1039/C5RA18403G>

Pereira, A. L. J.; Gomis, O.; Sans, J. A.; Pellicer-Porres, J.; Manjón, F. J.; Beltran, A.; Rodríguez-Hernández, P.; Muñoz, A. Pressure effects on the vibrational properties of α -Bi₂O₃: an experimental and theoretical study. *Journal of Physics: Condensed Matter*, v. 26, p. 225401, 2014. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/26/22/225401>

Rajagopalan, R.; Iroh, J. O. A one-step electrochemical synthesis of polyaniline-polypyrrole composite coatings on carbon fibers. *Electrochimica Acta*, v. 47, n. 12, p. 1847–1855, 2002. [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(02\)00022-1](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(02)00022-1)

Rodrigues, A. G. e Galzerani, J. C. Espectroscopias de infravermelho, Raman e de fotoluminescência: potencialidades e complementaridades. *Revista Brasileira de Ensino de Física*, v. 34, n. 4, p. 4309, 2012. <https://doi.org/10.1590/S1806-11172012000400009>

Ryu, K. S.; Moon, B. W.; Joo, J.; Chang, S.H. Characterization of highly conducting lithium salt doped polyaniline films prepared from polymer solution. *Polymer*, v. 42, n. 23, p. 9355–9360, 2001. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(01\)00522-5](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(01)00522-5)

Sahoo, N. G.; Jung, Y. C.; So, H. H.; Cho, J. W. Polypyrrole coated carbon nanotubes: synthesis, characterization, and enhanced electrical properties. *Synthetic Metals*, v. 157, n. 8-9, p. 374–379, 2007. <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2007.04.006>

Saravanan, K.; Reddy, M. V.; Balaya, P.; Gong, H.; Chowdari, B. V. R.; Vittal, J. J. Storage performance of LiFePO₄ nanoplates. *Journal of Materials Chemistry*, v. 19, p. 605-610, 2009. <https://doi.org/10.1039/B817242K>

Senthilkumar, S. T.; Selvan, R. K.; Ulaganathan, M.; Melo, J. S. Fabrication of Bi₂O₃||AC asymmetric supercapacitor with redox additive aqueous electrolyte and its improved electrochemical performances. *Electrochimica Acta*, v. 115, p. 518–524, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.10.199>

Silva, L. S. **Construção e otimização de um eletrodo de pasta de carbono modificado com óxido de manganês tipo espinélio dopado com cobalto (III) para determinação potiométrica de íons lítio.** 2014. 69 f. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2014.

Song, H.; Cai, K.; Wang, J.; Shen, S. Influence of polymerization method on the thermoelectric properties of multi-walled carbon nanotubes/polypyrrole composites. *Synthetic Metals*, v. 211, p. 58-65, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2015.11.013>

Stuart, B. Infrared spectroscopy: Fundamentals and applications. J. Wiley & Sons Ltd.: Chichester, 2004. <https://doi.org/10.1002/0470011149>

Su, H.; Cao, S.; Xia, N.; Huang, X.; Yan, J.; Liang, Q.; Yuan, D. Controllable growth of Bi₂O₃ with rod-like structures via the surfactants and its electrochemical properties. *Journal Applied Electrochemical*, 2014. <https://doi.org/10.1007/s10800-014-0681-3>

Tan, J. M.; Arulselvan, P.; Fakurazi, S.; Ithnin, H.; Hussein, M. Z. A Review on Characterizations and Biocompatibility of Functionalized Carbon Nanotubes in Drug Delivery Design. *Journal of Nanomaterials*, v. 2014, p. 20. <https://doi.org/10.1155/2014/917024>

Terrones, M.; SCIENCE AND TECHNOLOGY OF THE TWENTY-FIRST CENTURY: Synthesis, Properties, and Applications of Carbon Nanotubes. *Annual Review of Materials Research*, v. 33, p. 419, 2003.
<https://doi.org/10.1146/annurev.matsci.33.012802.100255>

Toprakci, O.; Toprakci, H. A. K.; Li, Y.; Ji, L.; Xue, L.; Lee, H.; Zhang, S.; Zhang, X. Synthesis and characterization of $x\text{Li}_2\text{MnO}_3\$(1-x)\text{LiMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ composite cathode materials for rechargeable lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources*, v. 241, p. 522-528, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.04.155>

Valente, C. A. **Síntese de nanofibras de polipirrol para potencial aplicação em conduto biodegradável para regeneração nervosa.** 2014. 139 f. Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, FACULDADE DE ENGENHARIA PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS. Porto Alegre, 2014.

Vijayakumar, S.; Ponnalagi, A. K.; Nagamuthu, S. Muralidharan, G. Microwave assisted synthesis of Co_3O_4 nanoparticles for high-performance supercapacitors. *Electrochimica Acta*, v. 106, p. 500-505, 2013.
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.05.121>

Wang, J.; Xu, Y.; Chen, X.; Sun, X. Capacitance properties of single wall carbon nanotubes/polypyrrole composite films. *Composites Science and Technology*, v. 67, p. 2981-2985, 2007. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2007.05.015>

Wang, Y.; Li, S.; Xing, X.; Huang, F.; Shen, Y.; Xie, A.; Wang, X.; Zang J. Self-assembled 3D flowerlike hierarchical $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Bi}_2\text{O}_3$ core-shell architectures and their enhanced photocatalytic activity under visible light. *Chemistry - A European Journal*, v. 17, p. 4802-4808, 2011. <https://doi.org/10.1002/chem.201001846>

Winter, M.; Brodd, R. J. What are batteries, fuel cell and supercapacitors?. *Chemical Reviews*, v. 104, p. 4245-4269, 2004. <https://doi.org/10.1021/cr020730k>

Xiong, F.; Tan, S.; Wei, Q.; Zhang, G.; Sheng, J.; An, Q.; Mai, L. Three-dimensional grapheme frameworks wrapped $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ with reversible topotactic sodium-ion storage. *Nano Energy*, v. 32, p. 347-352, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2016.12.050>

Yamazaki, S.; Ito, T.; Murakumo, Y.; Naitou, M.; Shimooka, T.; Yamagata, M.; Ishikawa, M. Hybrid capacitors utilizing halogen-based redox reactions at interface between carbon positive electrode and aqueous electrolytes. *Journal of Power Sources*, v. 326, p. 580-586, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.04.021>

Yang, C.; Zhang, L.; Hu, N.; Yang, Z.; Wei, H. Wang, Y.; Zhang, Y. High-performance flexible all-solid-state supercapacitors based on densely-packed graphene/polypyrrole nanoparticle papers. *Applied Surface Science*, v. 387, p. 666–673, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.06.149>

Yu, M. F.; Lourie, O.; Dyer, M. J.; Kelly, T. F.; Ruoff, R. S. Strength and breaking mechanism of multiwalled carbon nanotubes under tensile load. *Science*, v. 287, p. 637-640, 2000. <https://doi.org/10.1126/science.287.5453.637>

Zarbin, A. J. G.; Oliveira, M. M. NANOSTRUTURAS DE CARBONO (NANOTUBOS, GRAFENO): QUO VADIS?. *Química Nova*, v. 36, n. 10, p. 1533-1539, 2013. <https://doi.org/10.1590/S0100-4042201300100009>

Zhang, Y.; Xuan, H.; Xu, Y.; Guo, B.; Li, H.; Kang, L.; Han, P.; Wang, D.; Du, Y. One-step large scale combustion synthesis mesoporous $\text{MnO}_2/\text{MnCo}_2\text{O}_4$ composite as electrode material for high-performance supercapacitors. *Electrochimica Acta*, v. 206, p. 278-290, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.04.137>

Zheng, F. L.; LI, G. R.; Ou, Y. N.; Wang, Z. L.; Su, C. Y.; Tong, Y. X. Synthesis of hierarchical rippled Bi_2O_3 nanobelts for supercapacitor applications. *Chemical Communications*, v. 46, p. 5021–5023, 2010. <https://doi.org/10.1039/c002126a>

Zhou, H.; Zou, X.; Zhang, Y. Fabrication of $\text{TiO}_2@ \text{MnO}_2$ nanotube arrays by pulsed electrodeposition and their application for high-performance supercapacitors. *Electrochimica Acta*, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.01.182>