



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
INSTITUTO DE QUÍMICA

BRUNA GABRIELLE CONCEIÇÃO SILVA

**OBTENÇÃO DE α -Fe₂O₃ E α -Fe₂O₃/MWCNTs NANOESTRUTURADOS E
AVALIAÇÃO DAS SUAS PROPRIEDADES ELETROQUÍMICAS**

UBERLÂNDIA

2019

BRUNA GABRIELLE CONCEIÇÃO SILVA

**OBTENÇÃO DE α -Fe₂O₃ E α -Fe₂O₃/MWCNTs NANOESTRUTURADOS E
AVALIAÇÃO DAS SUAS PROPRIEDADES ELETROQUÍMICAS**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao
Instituto de Química da Universidade Federal de
Uberlândia como requisito parcial para obtenção
do título de Bacharel em Química Industrial.

Orientadora: Profa. Dra. Renata Cristina de
Lima.

UBERLÂNDIA

2019

BRUNA GABRIELLE CONCEIÇÃO SILVA

**OBTENÇÃO DE α -Fe₂O₃ E α -Fe₂O₃/MWCNTS NANOESTRUTURADOS E
AVALIAÇÃO DAS SUAS PROPRIEDADES ELETROQUÍMICAS**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado
ao Instituto de Química da Universidade
Federal de Uberlândia como requisito parcial
para obtenção do título de Bacharel em
Química Industrial.

Uberlândia, 01 de julho de 2019

Profa. Dra. Renata Cristina de Lima
(Orientadora)

Prof. Dr. Edson Nossol
(Examinador)

Dra. Juliane Zacour Marinho
(Examinadora)

Dedico esse trabalho aos meus pais, Maria do Socorro e Márcio, por serem a base familiar fundamental que me permitiu chegar até aqui.

*“Sábio é o ser humano que tem coragem de ir
diante do espelho da sua alma para
reconhecer seus erros e fracassos e utilizá-los
para plantar as mais belas sementes no
terreno de sua inteligência.”*

Augusto Cury

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, pela sua graça e amor a mim concedidos e por me permitir chegar até aqui, pois sem Ele eu não teria conseguido!

Agradeço aos meus pais, Maria do Socorro e Márcio Antônio, pelo amor genuíno, por acreditarem em mim, sempre me incentivarem e por terem se dedicado diariamente mesmo com todas as dificuldades para que um dia esse sonho se tornasse possível. Vocês são minha maior riqueza, e eu amo imensamente vocês.

Aos meus irmãos, Aleff e Rafaella, pelo amor e carinho e por tornarem a minha vida muito mais feliz estando comigo nos bons e maus momentos.

Agradeço a minha amiga Aline, pelas risadas, confiança, parceria, compreensão, pelos puxões de orelha, e, principalmente, por ser tão presente nos momentos mais difíceis da minha vida.

Agradeço a Profa. Dra. Renata Cristina de Lima pela orientação, paciência, pelos conselhos, amizade e confiança.

Ao Prof. Dr. Edson Nossol pela colaboração com os estudos eletroquímicos neste trabalho.

Aos professores e técnicos do Instituto de Química que contribuíram para minha formação e pela colaboração durante o desenvolvimento deste trabalho.

Agradeço aos meus amigos e colegas do GQMIN, pelas conversas, risadas, por toda ajuda durante a realização deste trabalho e por tornarem a convivência tão divertida. Em especial, agradeço a Juliane pela amizade e ensinamentos e ao Pedro Henrique pela paciência e ajuda na realização dos experimentos eletroquímicos.

Ao CNPq e a FAPEMIG, pelas bolsas concedidas durante os anos de Iniciação Científica.

Obrigada a todos!

RESUMO

No presente trabalho foram sintetizadas nanoestruturas de óxido de ferro ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) pelo método hidrotérmico de micro-ondas variando-se as condições de síntese como o pH da solução precursora e o tempo de síntese. As amostras foram caracterizadas estruturalmente pelas técnicas de difração de raios X (DRX) e espectroscopia Raman a partir das quais foi possível avaliar a influência dos parâmetros experimentais sob o ordenamento estrutural a longo e curto alcances das amostras sintetizadas. Os resultados de DRX mostraram a formação da estrutura romboédrica para as amostras de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Os modos vibracionais ativos no Raman que caracterizam a fase $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ foram observados para todas as amostras. Os espectros na região do UV-vis apresentaram as bandas de absorção esperadas para o óxido de ferro, e a partir dos mesmos foi possível calcular os valores de *band gap* das amostras. As imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) evidenciaram que o tamanho e a morfologia das partículas formadas são influenciadas pelo tempo de síntese e valor de pH da solução. Filmes nanocompósitos de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ e nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWCNTs), bem como filmes puros desses materiais foram preparados pelo método interfacial. A amostra de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ /MWCNTs apresentou os picos de difração característicos da hematita e dos MWCNTs. Pela técnica de espectroscopia Raman foi possível observar os modos vibracionais do $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ e as bandas características dos MWCNTs no filme nanocompósito. Imagens de MEV confirmam a interação entre os MWCNTs e as nanopartículas de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. O desempenho eletroquímico do filme nanocompósito de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ /MWCNTs foi avaliado para aplicação em supercapacitores. Os resultados de voltametria cíclica e testes galvanostáticos de carga e descarga evidenciaram um desempenho superior do filme nanocompósito em comparação aos filmes de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ e MWCNTs puros sugerindo uma contribuição sinérgica entre os materiais. O filme nanocompósito exibiu uma elevada capacitância específica de $110,34 \text{ F g}^{-1}$ na densidade de corrente de $0,75 \text{ A g}^{-1}$ e capacidade de retenção de 86% após 500 ciclos, e apresentou também uma correlação entre densidade de energia e densidade de potência dentro da faixa estabelecida para dispositivos supercapacitores.

Palavras-chave: óxido de ferro, nanopartículas, hidrotérmico de micro-ondas, filmes nanocompósitos, nanotubos de carbono, supercapacitores.

ABSTRACT

In the present work, nanostructures of the iron oxide (α -Fe₂O₃) were synthesized by the microwave hydrothermal method, varying the synthesis conditions such as the pH of the precursor solution and the time of synthesis. The samples were structurally characterized by X-ray diffraction (XRD) and Raman spectroscopy from which it was possible to evaluate the influence of the experimental parameters on the long and short range structural order of the synthesized samples. The XRD results showed the formation of the rhombohedral structure for α -Fe₂O₃ samples. The Raman active vibrational modes that characterize the α -Fe₂O₃ phase were observed for all the samples. UV-vis spectra showed the absorption bands expected for the iron oxide and allowed the obtention of band gap values for the samples. Scanning electron microscopy (SEM) images showed that the size and morphology of the formed particles are influenced by the time of synthesis and pH value of the solution. Nanocomposite films between α -Fe₂O₃ and multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs) as well as pure films of these materials were prepared by the interfacial method. The α -Fe₂O₃/MWCNTs sample showed the characteristic diffraction peaks of hematite and MWCNTs. By the Raman spectroscopy technique it was possible to observe the vibrational modes of α -Fe₂O₃ and the MWCNTs characteristic bands in the nanocomposite film. SEM images confirm the interaction between MWCNTs and α -Fe₂O₃ nanoparticles. The electrochemical performance of α -Fe₂O₃/MWCNTs film was evaluated for supercapacitors application. Cyclic voltammetry and galvanostatic charge and discharge results showed a superior performance of the nanocomposite film compared to pure α -Fe₂O₃ and MWCNTs films suggesting a synergistic contribution between the materials. The nanocomposite film exhibited a high specific capacitance of 110.34 F g⁻¹ at current density of 0.75 A g⁻¹ and retention capacity of 86% after 500 cycles and also showed a correlation between energy density and power density within the range established for supercapacitor devices.

Keywords: iron oxide, nanoparticles, microwave hydrothermal, nanocomposite films, carbon nanotubes, supercapacitors.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	15
1.1	Materiais de escala nanométrica e a Nanotecnologia	15
1.2	Óxido de ferro (α -Fe ₂ O ₃)	16
1.3	Método hidrotérmico de micro-ondas (HM)	19
1.4	Nanotubos de carbono (NTCs)	22
1.5	Materiais nanocompósitos	24
1.6	Propriedades eletroquímicas	25
1.6.1	Supercapacitores	25
2	OBJETIVOS	30
3	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	31
3.1	Reagentes	31
3.2	Sistema hidrotérmico de micro-ondas (HM)	31
3.3	Obtenção das amostras de α -Fe ₂ O ₃	33
3.4	Preparação dos filmes nanocompósitos de α -Fe ₂ O ₃ /MWCNTs e dos filmes puros de α -Fe ₂ O ₃ e MWCNTs	34
3.5	Técnicas de caracterização empregadas para os materiais obtidos	36
3.5.1	Difração de raios X (DRX)	36
3.5.2	Espectroscopia Raman	36
3.5.3	Espectroscopia na região do ultravioleta e visível (UV-vis)	36
3.5.4	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	37
3.5.5	Caracterização eletroquímica	37
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	38
4.1	PARTE I: Caracterização das amostras de α -Fe ₂ O ₃ obtidas pelas rotas I e II	38
4.1.1	Análise da formação de fase e cristalinidade das amostras de α -Fe ₂ O ₃	38
4.1.2	Análise da estrutura e do ordenamento estrutural das amostras de α -Fe ₂ O ₃	42
4.1.3	Análise da estrutura eletrônica das amostras de α -Fe ₂ O ₃	44
4.1.4	Análise da morfologia e do tamanho das partículas das amostras de α -Fe ₂ O ₃	47

4.2	PARTE II: Caracterização e estudo das propriedades eletroquímicas dos filmes nanocompósitos de α -Fe ₂ O ₃ /MWCNTs e dos filmes puros de α -Fe ₂ O ₃ e MWCNTs.....	50
4.2.1	Análise estrutural a longo alcance das amostras de α -Fe ₂ O ₃ , MWCNTs e α -Fe ₂ O ₃ /MWCNTs.....	50
4.2.2	Análise estrutural a curto alcance das amostras de α -Fe ₂ O ₃ , MWCNTs e α -Fe ₂ O ₃ /MWCNTs.....	51
4.2.3	Análise morfológica do filme nanocompósito de α -Fe ₂ O ₃ /MWCNTs.....	53
4.2.4	Estudo das propriedades eletroquímicas	53
5	CONCLUSÕES	63
6	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	65

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Representação das bandas de energia de condutores, semicondutores e isolantes. .	17
Figura 2. Representação das estruturas cristalinas do α -Fe ₂ O ₃ : (a) célula unitária romboédrica primitiva (b) célula unitária hexagonal. As esferas azuis representam os íons de Fe ³⁺ e as esferas vermelhas representam os íons de O ²⁻	18
Figura 3. Representação esquemática dos métodos (a) hidrotérmico convencional (HC) e (b) hidrotérmico de micro-ondas (HM).	20
Figura 4. Representação esquemática das estruturas dos nanotubos de carbono (a) nanotubo de camada única (SWCNTs) e (b) nanotubo de camadas múltiplas (MWCNTs).	23
Figura 5. Gráfico de Ragone relacionando a densidade de energia e a densidade de potência para diversos dispositivos de armazenamento e conversão de energia.	26
Figura 6. Representação esquemática de (a) capacitor eletroquímico de dupla camada (EDCL) e (b) pseudocapacitor.	28
Figura 7. Sistema hidrotérmico de micro-ondas utilizado na síntese dos materiais.	32
Figura 8. Acessórios utilizados no sistema hidrotérmico de micro-ondas. [1] Parte superior do reator (manômetro e válvula de segurança), [2] reator de teflon, [3] copo de teflon, [4] parafusos de encaixe e aterramento (“borboleta”), [5] borracha para a vedação, [6] fita vedar-rosca, [7] ferramentas para vedação do reator.	32
Figura 9. Fluxograma representativo das rotas de sínteses (I e II) empregadas para a obtenção das nanoestruturas α -Fe ₂ O ₃	34
Figura 10. Fluxograma representativo do procedimento de preparação do filme nanocompósito de α -Fe ₂ O ₃ /MWCNTs.	35
Figura 11. Difratomogramas de raios X das amostras de α -Fe ₂ O ₃ sintetizadas por meio da rota I.	39
Figura 12. Difratomogramas de raios X das amostras de α -Fe ₂ O ₃ sintetizadas por meio da rota II.	39
Figura 13. Espectros Raman das amostras de α -Fe ₂ O ₃ obtidas pela rota I.	43
Figura 14. Espectros Raman das amostras de α -Fe ₂ O ₃ obtidas pela rota II.	43
Figura 15. Espectros no UV-vis das amostras de α -Fe ₂ O ₃ obtidas pela rota I.	45
Figura 16. Espectros no UV-vis das amostras de α -Fe ₂ O ₃ obtidas pela rota II.	45
Figura 17. Imagens obtidas por MEV das amostras de α -Fe ₂ O ₃ sintetizadas pelo método HM por meio da rota I nos tempos de (a) 2 min e (b) 32 min. Os respectivos histogramas são apresentados à direita das imagens de MEV.	47

Figura 18. Imagens obtidas por MEV das amostras de α -Fe ₂ O ₃ sintetizadas pelo método HM por meio da rota II nos tempos de (a) 2 min, (b) 8 min e (c) 32 min. Os respectivos histogramas são apresentados à direita das imagens de MEV.....	48
Figura 19. Difrátogramas de raios X das amostras de α -Fe ₂ O ₃ , MWCNTs e α -Fe ₂ O ₃ /MWCNTs.....	51
Figura 20. (a) Espectros Raman das amostras de α -Fe ₂ O ₃ , MWCNTs e α -Fe ₂ O ₃ /MWCNTs. (b) Região ampliada na faixa de deslocamento Raman de 200 a 1500 cm ⁻¹ e atribuição dos modos vibracionais das amostras de α -Fe ₂ O ₃ e α -Fe ₂ O ₃ /MWCNTs.	52
Figura 21. Imagens de MEV do filme nanocompósito de α -Fe ₂ O ₃ /MWCNTs (a) magnitude de 50.000 x (b) magnitude de 25.000 x	53
Figura 22. Voltamogramas cíclicos dos filmes do nanocompósito de α -Fe ₂ O ₃ /MWCNTs em diferentes eletrólitos. ($v = 5 \text{ mV s}^{-1}$; $0,1 \text{ mol L}^{-1}$; pH = 4).	54
Figura 23. Voltamogramas cíclicos dos filmes de α -Fe ₂ O ₃ , MWCNTs e α -Fe ₂ O ₃ /MWCNTs.	55
Figura 24. Curvas galvanostáticas de carga e descarga para os filmes de (a) α -Fe ₂ O ₃ (b) MWCNTs e (c) α -Fe ₂ O ₃ /MWCNTs em diferentes densidades de corrente.	57
Figura 25. Valores de capacitância específica obtidos para os filmes de α -Fe ₂ O ₃ , MWCNT e α -Fe ₂ O ₃ /MWCNTs em diferentes densidades de correntes.....	60
Figura 26. Gráfico de Ragone dos filmes de α -Fe ₂ O ₃ , MWCNT e α -Fe ₂ O ₃ /MWCNTs.....	61
Figura 27. Capacidade de retenção <i>versus</i> número de ciclos para os filmes de α -Fe ₂ O ₃ , MWCNTs e α -Fe ₂ O ₃ /MWCNTs.....	62

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Reagentes utilizados no presente trabalho.	31
Tabela 2. Condições experimentais empregadas na síntese das nanoestruturas de α -Fe ₂ O ₃ pelo método HM.	33
Tabela 3. Valores de largura à meia altura (FWHM) referentes ao plano cristalográfico (104) para as amostras de α -Fe ₂ O ₃ sintetizadas pelas rotas I e II.	40
Tabela 4. Valores de largura à meia altura (FWHM) referentes aos modos vibracionais A _{1g} (225 cm ⁻¹) e E _{1g} (289 cm ⁻¹) para as amostras de α -Fe ₂ O ₃ sintetizadas pelas rotas I e II.	44
Tabela 5. Valores de energia de <i>gap</i> calculados para as amostras de α -Fe ₂ O ₃ sintetizadas por meio das rotas I e II.	46
Tabela 6. Valores de capacitância específica, densidade de energia e densidade de potência para o filme de α -Fe ₂ O ₃ em diferentes densidades de corrente.	59
Tabela 7. Valores de capacitância específica, densidade de energia e densidade de potência para o filme de MWCNTs em diferentes densidades de corrente.	59
Tabela 8. Valores de capacitância específica, densidade de energia e densidade de potência para o filme do nanocompósito de α -Fe ₂ O ₃ /MWCNTs em diferentes densidades de corrente.	59

LISTA DE ABREVIACÕES

BV – banda de valência

BC – banda de condução

HM – hidrotérmico de micro-ondas

HC – hidrotérmico convencional

NTCs – nanotubos de carbono

SWCNTs – do inglês, *single-walled carbon nanotubes* - nanotubos de carbono de paredes simples

MWCNTs – do inglês, *multi-walled carbon nanotubes* - nanotubos de carbono de paredes múltiplas

EDLCs – do inglês, *electrochemical double layer capacitors* - capacitores eletroquímicos de dupla camada

DRX – Difração de raios X

UV-vis – Ultravioleta e visível

MEV – Microscopia eletrônica de varredura

PTFE – politetrafluoretileno

FTO – do inglês, *fluorine doped tin oxide* - óxido de estanho dopado com flúor

JCPDS – do inglês, *Joint Committee on Powder Diffraction Standards* - comitê misto de padrões de difração de pó

LMIQ – Laboratório Multiusuário do Instituto de Química

LNMIIS – Laboratório de Novos Materiais Isolantes e Semicondutores

VC – voltametria cíclica

FWHM – do inglês, “*full width at half-maximum*” - largura à meia altura

1 INTRODUÇÃO

1.1 Materiais de escala nanométrica e a Nanotecnologia

Os nanomateriais são materiais que possuem tamanho de partículas pertencentes à faixa dos nanômetros (10^{-9} m ou 1 nm) em pelo menos uma de suas dimensões. Nos últimos anos, o estudo dos nanomateriais ganhou importância considerável devido à perspectiva de melhorias na qualidade de vida e preservação ambiental que estes podem promover, viabilizando assim, o surgimento e consolidação de uma nova área do conhecimento denominada como “Nanociência e Nanotecnologia” no final do século XX (FERREIRA, RANGEL, 2009; ZARBIN, 2007).

A descoberta dos nanotubos de carbono em 1991 por Iijima conferiu ainda maior destaque à área nanotecnologia na comunidade científica (IIJIMA, 1991). Além disso, o desenvolvimento das técnicas de caracterização, em especial, a microscopia eletrônica proporcionou o crescimento desta área (ZARBIN, 2007).

A nanotecnologia está relacionada ao estudo, medição, modelagem e manipulação da matéria em escala nanométrica possibilitando maior funcionalidade e propriedades únicas a esses materiais que podem ser investidas em potenciais aplicações (MARINHO, 2013; MATTEUCCI *et al.*, 2018). É considerada dinâmica e promissora para diversas outras áreas da ciência, engenharia e medicina ocasionando melhorias no processo de produção tecnológica, biológica, eletrônica e reparação aos danos ambientais causados pela poluição (JO *et al.*, 2016; SILVA, PINEDA, BERGAMASCO, 2015).

A descoberta de diferentes materiais nanoestruturados possibilita a produção de produtos finais mais eficientes, leves, e especialmente, de baixo custo (PASCHOALINO, MARCONE, JARDIM, 2010).

Os materiais nanoestruturados podem apresentar propriedades físicas, químicas, óticas, elétricas, magnéticas, mecânicas ou catalíticas não encontradas no mesmo material na escala macrométrica, o que está intimamente relacionado ao tamanho reduzido das partículas destes materiais. A transposição da macroescala para nanoescala resulta em novas propriedades devido aos efeitos quânticos derivados da interação da matéria e energia em nanoescala. A morfologia das partículas também exerce grande influência nas características que o material apresenta. Nesse contexto, muitas pesquisas têm sido realizadas para obtenção de materiais com morfologias específicas em dimensões 0D (nanopartículas esféricas) 1D (nanotubos, nanobastões, etc.) 2D (nanoflocos, etc.), 3D (nanocubos, nanoflores, nanoestrelas

etc.) através de processos controlados (ABDUL RASHID *et al.*, 2016; MATTEUCCI *et al.*, 2018; WANG, HUANG, 2016; ZARBIN, 2007; ZHANG *et al.*, 2011).

Os nanomateriais podem apresentar mudanças em sua estrutura cristalina, morfologia, química de superfície, reatividade e outras propriedades dependendo do método de preparação e das condições experimentais empregadas (CONCEIÇÃO *et al.*, 2017; MUSIC *et al.*, 2002; REBELLATO, NATILE, GLISENTI, 2008; WASLY, EL-SADEK, HENINI, 2018). Dessa forma, é necessário um controle adequado sobre os processos de síntese destes materiais, permitindo a reprodutibilidade de amostras com elevado grau de homogeneidade (ZARBIN, 2007).

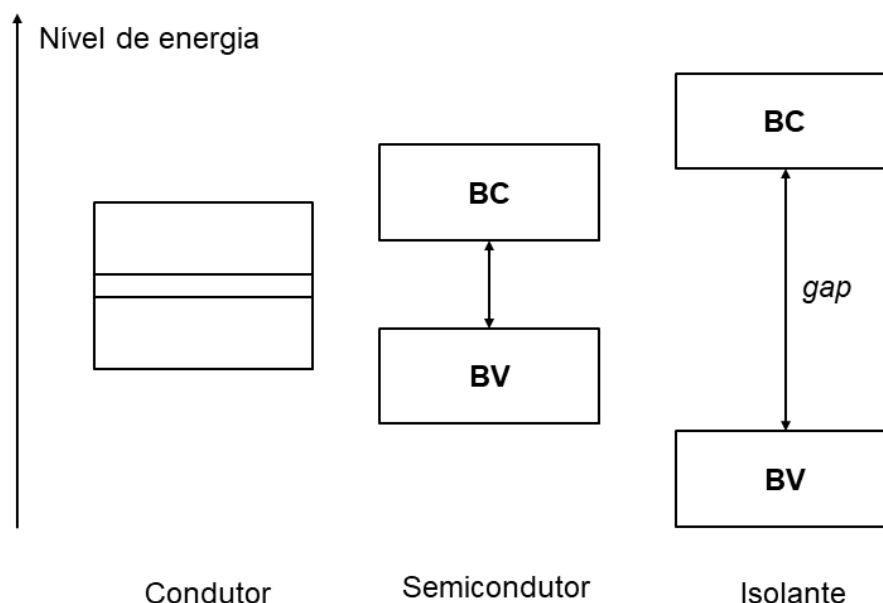
Os óxidos metálicos semicondutores sintetizados em nanoescala são de grande interesse e podem ser utilizados em vários campos de aplicação importantes, incluindo aplicações catalíticas, magnéticas, mecânicas e biológicas. Dentre os vários óxidos de metais de transição, o óxido de ferro na fase alfa ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) é um material amplamente estudado e empregado extensivamente em catálise, sensores, cerâmicas, dispositivos de armazenamento de energia, pigmentos, etc. (AHMMAD *et al.*, 2013; HU *et al.*, 2007; MITCHELL *et al.*, 2015).

1.2 Óxido de ferro ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)

O óxido de ferro na fase alfa ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) também conhecido como hematita (do grego: *haima* = sangue) é um semicondutor do tipo-*n* classificado como o óxido de ferro mais estável sob condições ambiente. A hematita é muito abundante na natureza sendo o principal mineral minério das jazidas de ferro e a forma mais comum dentre os óxidos de ferro. Pode também ser usada como material precursor para a síntese da magnetita (Fe_3O_4) e maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$). (ADINAVEEN, JUDITH, JOHN, 2014; SILVA, PINEDA, BERGAMASCO, 2015; WANG, HUANG, 2016; WU, *et al.*, 2015).

A hematita é classificada um semicondutor, pois se trata de um material no qual região de separação entre a banda de valência (BV) e a banda de condução (BC) é pequena. Essa região corresponde a um nível mínimo de energia denominado intervalo entre bandas (*band gap*) (LEE, 1999). A condutividade elétrica de um semicondutor se situa entre a dos materiais condutores e isolantes conforme ilustrado na Figura 1.

Figura 1. Representação das bandas de energia de condutores, semicondutores e isolantes.



Fonte: A autora (2019).

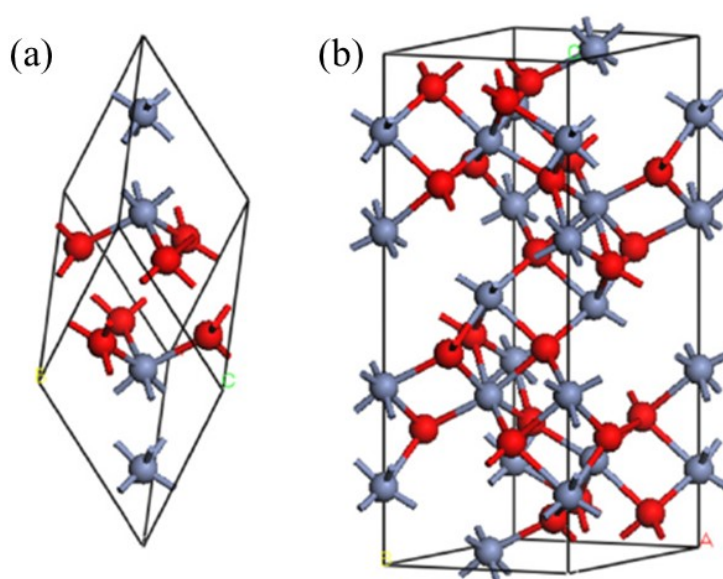
A hematita apresenta *band gap* de 2,1 eV, no qual a BC é composta de orbitais d vazios de Fe^{3+} e a BV consiste de orbitais de campo cristalino 3d ocupados com alguma combinação dos orbitais não ligantes 2p de oxigênio (HU *et al.*, 2007; WU *et al.*, 2015).

De maneira mais específica, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ é classificado como um semicondutor do tipo-*n*, uma vez que, apresenta um maior número de portadores de carga negativos (elétrons) em sua estrutura, que podem ser decorrentes de vacâncias de oxigênios ou excesso de íons Fe^{3+} ocupando posições intersticiais do retículo cristalino. Os elétrons extras ocupam um nível discreto abaixo da BC. A condução elétrica pode ser descrita em termos do movimento de elétrons da banda de valência para a banda de condução e isso gera um semicondutor do tipo-*n* (HOUSECROFT, SHARPE, 2013; FAN *et al.*, 2005; LEE *et al.*, 2007; LEE, 1999).

A hematita é isoestrutural com a corundum alumina ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$). Pertence ao grupo espacial $R\bar{3}c$ com parâmetros de rede $a = 5.0356 \text{ \AA}$, $c = 13.7489 \text{ \AA}$, com os íons Fe^{3+} ocupando dois terços dos sítios octaédricos que são confinados pelo empacotamento hexagonal distorcido da rede de oxigênio. O arranjo dos cátions resulta em pares de octaedros de $\text{Fe}(\text{O})_6$, no qual cada octaedro compartilha suas arestas com outros três vizinhos situados no mesmo plano, e uma das arestas é compartilhada com um octaedro em um plano adjacente. O empacotamento hexagonal denso de oxigênio combinado com o ferro posicionado intersticialmente resulta em uma estrutura muito densa ($5,26 \text{ g cm}^{-3}$) exibindo alta

polarizabilidade e alto índice de refração (3,15). A célula unitária hexagonal possui seis fórmulas mínimas por célula. A hematita também pode ser indexada ao sistema romboédrico com duas fórmulas unitárias. (ABDUL RASHID *et al.*, 2016; SILVA, PINEDA, BERGAMASCO, 2015). Na Figura 2 são representadas as estruturas cristalinas da hematita.

Figura 2. Representação das estruturas cristalinas do $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$: (a) célula unitária romboédrica primitiva (b) célula unitária hexagonal. As esferas azuis representam os íons de Fe^{3+} e as esferas vermelhas representam os íons de O^{2-} .



Fonte: (GUO, CLARK, ROBERTSON, 2012).

A célula unitária romboédrica primitiva pode ser considerada como uma distorção da estrutura perovskita cúbica ao longo da direção (111). Na Figura 1 (a), os íons de Fe^{3+} estão ao longo do eixo c, no entanto, as posições dos átomos do metal podem variar (GUO, CLARK, ROBERTSON, 2012).

A hematita está entre os mais interessantes óxidos metálicos semicondutores exibindo propriedades como dureza, baixo custo, não toxicidade, alta resistência à corrosão, estabilidade química e térmica, entre outras (ABDUL RASHID *et al.*, 2016; HU, YU, 2008). Por se tratar de um material com características importantes, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ tem sido amplamente investigado em uma variedade de aplicações como catálise (QIU *et al.*, 2011), sensores de gás (CUONG *et al.*, 2012), dispositivos de armazenamento de energia como as baterias de íon lítio e supercapacitores (CHEN *et al.*, 2014; PENKI *et al.*, 2015; YADAV *et al.*, 2016),

tratamento de água (ZHU *et al.*, 2013), pigmentos (OPUCHOVIC, KAREIVA, 2015), fotoanodos para células fotoeletroquímicas (HANEDAR, DEMIR, OZNULUER, 2016), etc.

Várias metodologias têm sido estudadas para a obtenção de nanopartículas $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, incluindo o método hidrotérmico convencional (LI *et al.*, 2017), hidrotérmico de micro-ondas (NI *et al.*, 2012), sol gel (MATHEVULA *et al.*, 2018), co-precipitação (FARAHMANDJOU, SOFLAEE, 2015), decomposição térmica (PEROVIC *et al.*, 2015), microemulsão (LIANG *et al.*, 2017), solvotermal (QIANG *et al.*, 2016), entre outros. Dentre esses métodos de preparação, o método hidrotérmico de micro-ondas empregado neste trabalho tem ganhado destaque, pois apresenta vantagens quanto ao curto tempo de processamento, altas taxas de aquecimento e transmissão térmica homogênea (MONDAL *et al.*, 2015).

1.3 Método hidrotérmico de micro-ondas (HM)

As micro-ondas são radiações eletromagnéticas não ionizantes, com comprimentos de onda entre 1 mm e 1 m, cujas frequências correspondentes encontram-se no intervalo de 0,3 a 300 MHz situadas no espectro eletromagnético entre a radiação infravermelha e as ondas de rádio. A frequência mais comumente utilizada em fornos de micro-ondas é a 2,45 GHz (KIJIMA *et al.*, 2011).

As micro-ondas são capazes de promover o aquecimento energético eficiente de materiais. (FARAJI, ANI, 2014). O método de aquecimento por micro-ondas é considerado simples, barato e uniforme e eficiente, e por isso, tem sido amplamente utilizado na indústria e nas instituições de pesquisa para sintetizar materiais porosos (QI *et al.*, 2013; ZAWADZKI, 2006), complexos inorgânicos (PARHI, *et al.*, 2008), nanopartículas cristalinas (CHEN *et al.*, 2014) e compostos orgânicos (SANSEVERINO, 2002).

No aquecimento por micro-ondas, as ondas eletromagnéticas contínuas são geradas no magnétron e transmitidas através de um tubo metálico para uma cavidade ressonante na qual os materiais devem ser processados (ZHU, HANG, 2013).

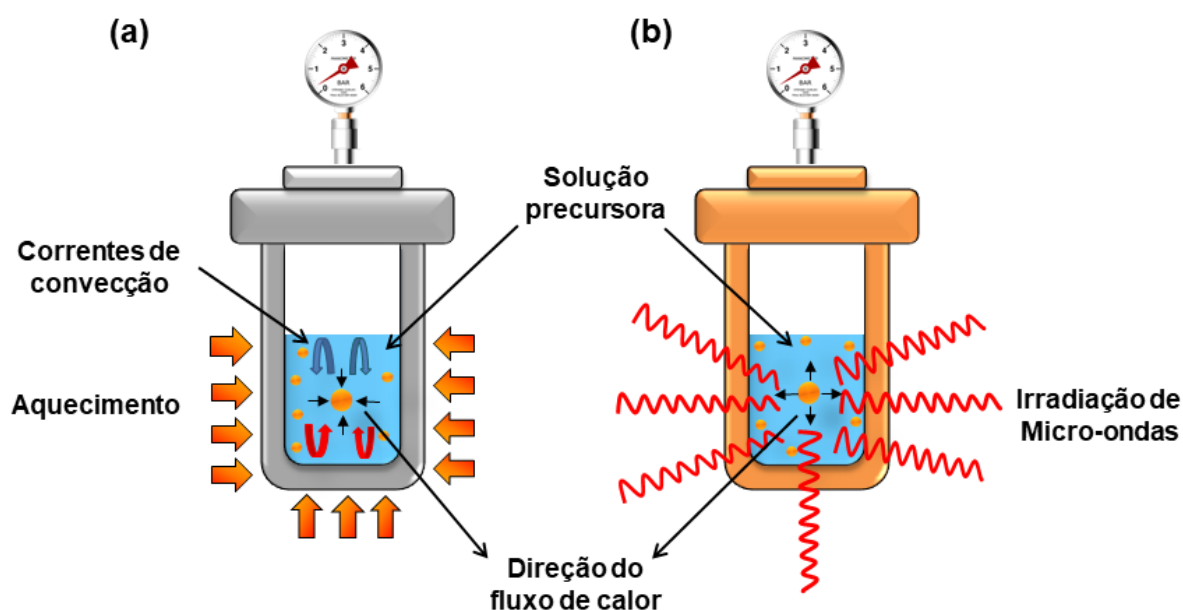
A aplicação de energia de micro-ondas para o processamento de vários materiais apresenta muitas vantagens sobre os métodos convencionais de aquecimento. Estas vantagens incluem propriedades únicas, economia de energia, redução do custo de produção e síntese de novos materiais (ZHU, HANG, 2013).

O aquecimento irradiado por micro-ondas é fundamentalmente diferente do aquecimento convencional. No aquecimento convencional a energia térmica é fornecida para superfície do material por meio de processos de radiação e/ou convecção e a transferência de energia térmica para o interior do material é feita por condução. Em contraste, a energia de

micro-ondas é fornecida diretamente ao material através da interação molecular com o campo eletromagnético. O aquecimento por micro-ondas envolve a conversão de energia eletromagnética em energia térmica, ao invés de transferência de calor. Como as micro-ondas podem passar através do material e fornecer energia, o calor é gerado em todo o volume do material resultando em um aquecimento volumétrico. Dessa forma, é possível perceber um aquecimento direto, rápido e uniforme de materiais espessos (FARAJI, ANI, 2014; MONDAL *et al.*, 2015; NIZAMUDDIN *et al.*, 2018).

No método hidrotérmico convencional (HC) o solvente é aquecido indiretamente, ou seja, por transmissão de calor no qual reator é aquecido primeiro e, por conseguinte, a solução é aquecida fazendo com que exista, assim, um gradiente térmico. Já no método HM praticamente não existe gradiente de temperatura devido ao seu aquecimento direto promovendo uma nucleação homogênea e crescimento uniforme das partículas. O aquecimento é realizado no interior do material e, em seguida, o calor transferido para as vizinhanças (VOLANTI, *et al.*, 2007). Na Figura 3 segue uma representação esquemática dos dois métodos de aquecimento hidrotérmico.

Figura 3. Representação esquemática dos métodos (a) hidrotérmico convencional (HC) e (b) hidrotérmico de micro-ondas (HM).



Fonte: Adaptado de (LI *et al.*, 2013).

O método HC mostra-se bastante eficaz na preparação de diversos materiais nanoestruturados. Alguns nanomateriais como óxidos de cobre, zinco, níquel, e titânio são obtidos por síntese hidrotérmica convencional empregando faixas de temperaturas brandas que variam entre 120 °C a 200 °C e tempos de síntese compreendidos entre 12 e 120 horas (VOLANTI, *et al.*, 2007). As vantagens associadas ao método hidrotérmico convencional estão baseadas na obtenção de pós altamente cristalinos, com morfologias e tamanhos controlados, sob condições moderadas e supervisionadas de temperatura e pressão se tratando, portanto, de um método ambientalmente correto (MITCHELL *et al.*, 2015; SUCHANEK, RIMAN, 2006).

A combinação do método hidrotérmico com o aquecimento por micro-ondas para síntese de materiais promove um resultado ainda mais eficaz, devido à cinética extremamente rápida de cristalização e aquecimento muito rápido à temperatura exigida. O método MH também permite que reações químicas ocorram em um sistema fechado pressurizado e com controle de temperatura semelhante a uma condição hidrotermal, em tempos de preparação de minutos em vez de horas ou dias, devido à interação direta dos reagentes com o campo eletromagnético. Dessa forma, o método HM possibilita curtos tempos de reação, alta seletividade de reação, alto rendimento e economia de energia em comparação com o método HC (CAO, ZHU, 2009; LI *et al.*, 2013; NIZAMUDDIN *et al.*, 2018).

O aquecimento por micro-ondas também chamado de aquecimento dielétrico e a conversão de energia eletromagnética em energia térmica ocorre por meio de dois mecanismos principais: rotação de dipolo e condução iônica. A rotação de dipolo está relacionada ao alinhamento das moléculas que possuem momentos dipolares permanentes ou induzidos com o campo elétrico aplicado. A remoção do campo elétrico faz com que as moléculas retornem a um estado desordenado, e a energia que foi absorvida é dissipada na forma de calor. Como o campo elétrico é oscilante no sistema de aquecimento por micro-ondas, as moléculas são aquecidas prontamente. O mecanismo de condução iônica está relacionado à migração de íons dissolvidos quando submetidos à ação de um campo eletromagnético, no qual o calor é gerado por meio de perdas de fricção (SANSEVERINO, 2002; ZHU, HANG, 2013).

1.4 Nanotubos de carbono (NTCs)

O carbono é um dos elementos mais abundantes encontrados na natureza conhecidos e usados desde a antiguidade exibindo propriedades únicas. É também um dos elementos de construção fundamentais da vida na terra.

O átomo de carbono está situado no 14º grupo da tabela periódica e possui seis elétrons cuja distribuição eletrônica em seus orbitais é: $1s^2, 2s^2 2p^2$. É o único elemento da tabela periódica que ocorre na forma de alótropos de 0 a 3 dimensões devido a diferentes capacidades de hibridizações que podem ser do tipo sp , sp^2 ou sp^3 . Diferentes formas de carbono são conhecidas, tais como coque, grafite, diamante, fulerenos, fibras de carbono e nanotubos de carbono (NTCs) (GUPTA *et al.*, 2013).

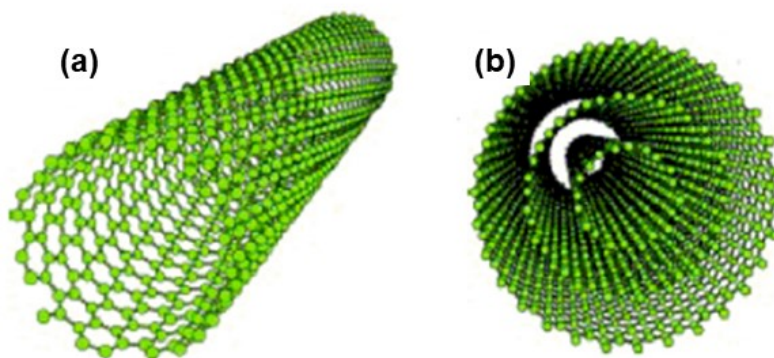
A química do carbono foi revolucionada com a descoberta dos fulerenos (C_{60}) em 1985 por Kroto *et al.*. Em 1991, outro avanço significativo foi alcançado por Iijima. Por meio da técnica de microscopia eletrônica de transmissão, Iijima observou filamentos de carbono com diâmetros na ordem de nanômetros. Esses filamentos foram chamados NTCs (IIJIMA, 1991). Os NTCs têm a mais simples composição química e configuração de ligação entre os átomos, mas exibem talvez a mais diversa e rica relação estrutura-propriedade dentre os nanomateriais (DAI, 2002).

A estrutura de um NTC é caracterizada pelo enrolamento de forma concêntrica de uma ou várias folhas de grafeno, com diâmetro de dimensões nanométricas, apresentando uma cavidade interna oca. Uma folha de grafeno é constituída por hexágonos de átomos de carbono com hibridização sp^2 em um arranjo bidimensional, cujo empilhamento resulta na estrutura do grafite.

Os NTCs são classificados em dois principais tipos: os de camada única (SWCNTs – *single-walled carbon nanotubes*) e os de camadas múltiplas (MWCNTs – *multi-walled carbon nanotubes*) conforme ilustrado na Figura 4. Os SWCNTs são constituídos por uma única folha de grafeno e possuem um diâmetro normalmente entre 1 e 2 nm. As propriedades que os SWCNTs apresentam estão fortemente dependentes do diâmetro e da orientação da folha de grafeno em relação ao eixo do tubo, o que é chamado de quiralidade. Dependendo do diâmetro e da quiralidade os SWCNTs podem ser metais ou semicondutores. Para os nanotubos semicondutores de mesma quiralidade, a energia de *gap* é inversamente proporcional ao diâmetro. Os MWCNTs podem ser constituídos de 2 a 40 camadas de grafeno enroladas concenticamente cuja distância entre si é de 0,34 nm e geralmente apresentam diâmetros de 10 a 50 nm, com elevada razão comprimento/diâmetro. As propriedades dos

MWCNTs estão diretamente relacionadas ao número de camadas e ao seu diâmetro interno (DAI, 2002; SIMON, FLAHAUT, GOLZIO, 2019; VOLDER, DE *et al.*, 2013; ZARBIN, 2007).

Figura 4. Representação esquemática das estruturas dos nanotubos de carbono (a) nanotubo de camada única (SWCNTs) e (b) nanotubo de camadas múltiplas (MWCNTs).



Fonte: (ZARBIN, 2007).

Os NTCs apresentam propriedades superiores a muitos materiais conhecidos. Eles possuem resistência mecânica única sendo 100 vezes mais fortes que o aço, excelente módulo elástico de Young (7 vezes o do aço) e uma condutividade elétrica maior do que o cobre. Além disso, os NTCs apresentam uma elevada área superficial, sendo mais leves que o alumínio, são termicamente estáveis a temperaturas superiores a 1000 °C e possuem uma condutividade térmica superior a do diamante. Os NTCs também exibem uma alta estabilidade química e baixa densidade (GUPTA *et al.*, 2013; SGOBBA, GULDI, 2009).

Os NTCs são altamente polarizáveis e possuem elevadas interações coesivas o que resulta em uma baixa solubilidade e fraca dispersão em solventes orgânicos comuns, soluções aquosas e matrizes poliméricas. Dessa forma, devido a sua inércia química, a funcionalização dos NTCs torna-se uma alternativa para que estes adquiram propriedades físico-químicas adicionais (GUPTA *et al.*, 2013).

Desde sua descoberta, os NTCs têm atraído grande atenção devido as suas propriedades estruturais, elétricas, mecânicas, e químicas singulares que são de importância prática para diversos setores da mídia, entretenimento, comunicação, transporte, saúde e meio ambiente (CHATTERJEE, DEOPURA, 2002). As variedades de aplicações dos NTCs incluem catálise (SERP, CORRIAS, KALCK, 2003), sensores de gás (SLOBODIAN *et al.*, 2011) e sensores biológicos (LI *et al.*, 2005), diodos (WANG *et al.*, 2011), transistores

(BACHTOLD *et al.*, 2001), baterias de íons lítio (LANDI *et al.*, 2009), dispositivos fotovoltaicos (YANG *et al.*, 2013), supercapacitores (KAEMPGEN *et al.*, 2009), entre outras.

As propriedades excepcionais dos NTCs também os tornam adequados para a sua incorporação em compósitos. A preparação de materiais compósitos contendo NTCs é uma área de pesquisa em rápido crescimento (GUPTA *et al.*, 2013). Alguns nanocompósitos à base de nanotubos de carbono incluem polímeros (YAO *et al.*, 2010), metais (KHABAZIAN, SANJABI, 2011) e nanopartículas metálicas (WILDGOOSE, *et al.*, 2006), biomoléculas (LU *et al.*, 2009) e óxidos metálicos (BANDAL *et al.*, 2016).

1.5 Materiais nanocompósitos

Os compósitos podem ser definidos como uma classe de materiais constituídos pela união de dois ou mais componentes ou fases diferentes, geralmente combinados em escala macroscópica, com o intuito de se alcançar propriedades superiores aos componentes individuais. Os nanocompósitos, por sua vez, constituem um tipo particular de compósitos, em que ao menos uma das fases possui pelo menos uma das suas dimensões em escala nanométrica. Nesta classe de materiais são encontradas dispersões de argila, sílica, nanotubos de carbono, entre outras, de dimensões nanométricas, em uma matriz. Dessa forma, os nanocompósitos são obtidos por meio de combinações entre uma matriz e partículas que atuam um reforço nanométrico (CHEN *et al.*, 2008; JOSÉ, PRADO, 2005).

Os nanocompósitos tem atraído grande atenção, uma vez que estes compostos, em geral, apresentam propriedades superiores em relação aos compósitos convencionais. A melhora nas propriedades dos nanocompósitos está relacionada ao aumento das interações na interface matriz/reforço em escala nanométrica (MORAES, BOTAN, LONA, 2014). Dessa forma, a adição de nanopartículas a uma matriz pode promover maior resistência, dureza e condutividade elétrica ou térmica. As propriedades dos materiais nanocompósitos dependem não apenas das propriedades de seus componentes individualmente, mas também sua morfologia e características interfaciais (SINGH, AGARWAL, 2016).

Os nanocompósitos podem ser classificados em três tipos de acordo com as dimensões da fase dispersa. No primeiro tipo, as três dimensões da fase dispersa possuem tamanho nanométrico e, por isso, são denominados isodimensionais ou tridimensionais como, por exemplo, nanopartículas esféricas como sílica (SiO_2), dióxido de titânio (TiO_2), carbonato de cálcio (CaCO_3). No segundo tipo, duas dimensões da fase dispersa encontram-se em escala nanométrica (bidimensionais) como é o caso dos nanotubos de carbono ou “whiskers” de celulose. Já no terceiro tipo, a fase dispersa apresenta somente uma dimensão na ordem de

nanômetros, na forma de lâminas (unidimensionais), tais como os materiais lamelares (grafeno e argila montmorilonita) (HÁRI, PUKÁNSZKY, 2011; JOSÉ, PRADO, 2005).

Materiais carbonáceos como os nanotubos de carbono têm sido empregados como materiais base na obtenção de nanocompósitos devido a suas propriedades mecânicas e térmicas, baixa densidade, além de uma elevada área superficial e alta condutividade elétrica (LI, HE, 2017; ROMEIRO, 2018).

Os nanocompósitos formados por materiais de carbono e nanopartículas de óxidos metálicos semicondutores constituem uma classe de materiais interessante amplamente estudada. A construção de eletrodos híbridos, por exemplo, com a combinação de óxidos metálicos e materiais condutores de carbono demonstrou ser uma estratégia promissora para melhorar a condutividade e estabilidade do óxido metálico durante o desempenho cíclico do eletrodo para aplicação em dispositivos de armazenamento de energia (YANG *et al.*, 2015).

M. Li, *et al.*, (2017) realizaram um estudo sobre o desempenho eletroquímico de nanotubos de carbono de paredes múltiplas revestidos por nanopartículas de óxido de ferro para aplicação em supercapacitores de alta performance. Os resultados mostraram que ao combinar a alta condutividade e elevada área superficial dos MWCNTs com a grande capacitância teórica do óxido de ferro, uma melhoria do desempenho eletroquímico foi alcançada.

1.6 Propriedades eletroquímicas

1.6.1 Supercapacitores

A mudança do cenário global e as necessidades da sociedade moderna, fez com que a energia se tornasse um foco primário das principais potências mundiais e da comunidade científica. Neste contexto, paralelamente ao desenvolvimento da geração de energia a partir de fontes limpas e renováveis, tem havido grande interesse pela fabricação e aperfeiçoamento de dispositivos de armazenamento eficiente de energia como baterias e supercapacitores. Essas tecnologias de armazenamento energético se beneficiaram dos avanços da nanociência e em especial, a concepção e obtenção de nanomateriais (ARICÒ *et al.*, 2005; LEE *et al.*, 2012).

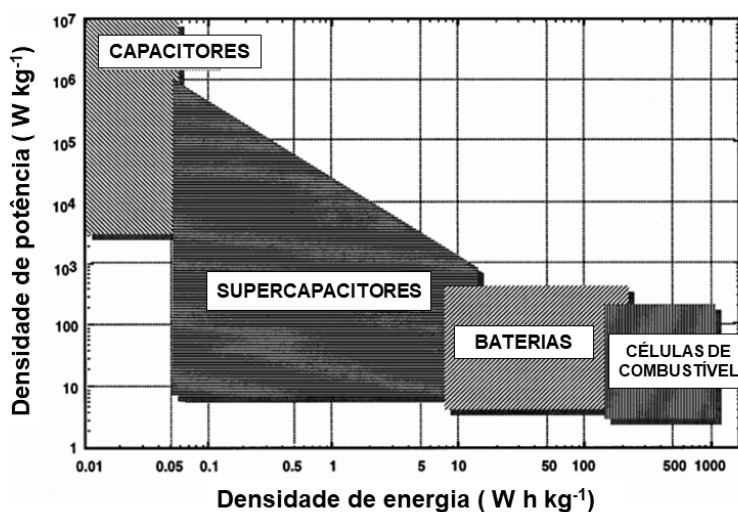
Os supercapacitores também conhecidos como capacitores eletroquímicos ou ultracapacitores emergiram como potenciais dispositivos para facilitar grandes avanços no armazenamento de energia devido as suas características de alta potência com capacitância considerável e longo ciclo de vida. A capacitância é definida como a constante de

proporcionalidade entre a carga armazenada no dispositivo e a diferença de potencial aplicada (FARAJI, ANI, 2014; HALLIDAY, RESNICK, WALKER, 2009; HALPER, ELLENBOGEN, 2006).

Os supercapacitores são dispositivos empregam materiais que possuem alta área superficial como eletrodo de trabalho, bem como utilizam dielétricos eletrolíticos finos para alcançar capacitâncias bastante elevadas em comparação com os capacitores convencionais. Dessa forma, os supercapacitores podem atingir maiores densidades de energia sem comprometer a alta densidade de potência característica dos capacitores convencionais (FARAJI, ANI, 2014; HALPER, ELLENBOGEN, 2006).

A razão pela qual os supercapacitores foram capazes de atrair considerável atenção pode ser visualizada no gráfico de Ragone (Figura 5) que apresenta a relação entre densidade de energia e densidade de potência de típicos dispositivos de armazenamento e conversão de energia. Os supercapacitores preenchem a lacuna entre baterias e capacitores convencionais, na qual em termos de densidade de energia e densidade potência esta lacuna abrange várias ordens de magnitudes. As baterias e células de combustível de baixa temperatura são dispositivos que possuem elevada densidade de energia, porém baixa densidade de potência, enquanto que os capacitores convencionais podem ter densidade de potência superior a 10^6 W dm^{-3} , em contrapartida de uma densidade energética muito baixa (HALPER, ELLENBOGEN, 2006; KÖTZ, CARLEN, 2000).

Figura 5. Gráfico de Ragone relacionando a densidade de energia e a densidade de potência para diversos dispositivos de armazenamento e conversão de energia.



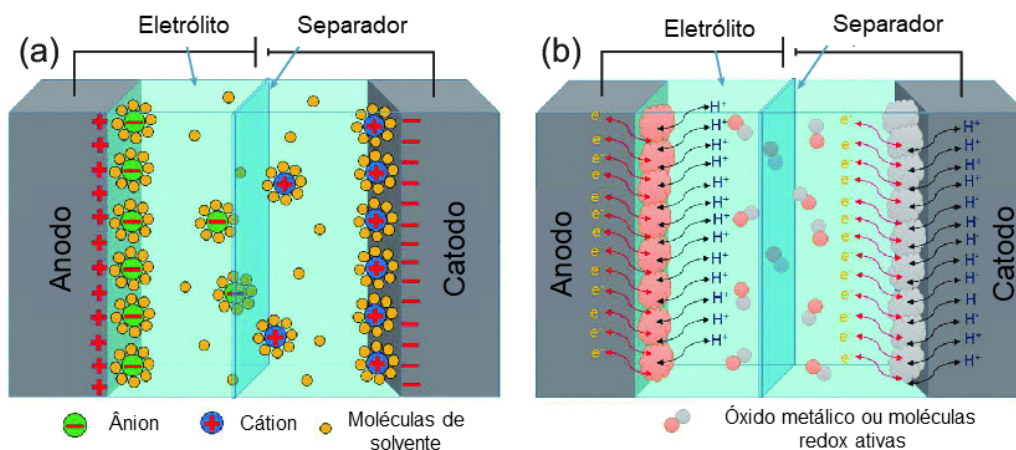
Fonte: Adaptado de (KÖTZ, CARLEN, 2000).

De acordo com o mecanismo de armazenamento de carga, os supercapacitores podem ser classificados em dois tipos denominados capacitores eletroquímicos de dupla camada (EDLCs – *electrochemical double layer capacitors*) e pseudocapacitores.

Da mesma forma que os capacitores convencionais, os EDLCs armazenam carga eletrostaticamente, ou por meio de processos não faradaicos, e nesse processo não há transferência de carga entre eletrodo e eletrólito (Figura 6 (a)). Os EDLCs armazenam energia em uma dupla camada eletroquímica conhecida como camada de Helmholtz formada em uma interface sólido/eletrólito. Quando a superfície do eletrodo sólido é carregada, cargas iônicas positivas e negativas presentes no eletrólito se acumulam na superfície do eletrodo de modo a compensar a sua carga eletrônica. A espessura da dupla camada depende da concentração do eletrólito e do tamanho dos íons. A distância da separação de carga em uma dupla camada é da ordem de apenas alguns angstroms Å (0,3 a 0,8 nm) o que é extremamente pequeno em comparação com um capacitor convencional (CHEN, PAUL, DAI, 2017; FARAJI, ANI, 2014; KÖTZ, CARLEN, 2000).

Os pseudocapacitores, por sua vez, armazenam carga por meio de reações faradaicas rápidas e reversíveis em que há transferência de elétrons entre o eletrodo e o eletrólito conforme ilustrado na Figura 6 (b). Esse processo envolve reações de eletrossorção, oxirredução e processos de intercalação. As reações faradaicas podem promover aos pseudocapacitores maiores capacitâncias e densidade de energia que os EDLCs. Em geral, polímeros condutores e óxidos metálicos, especialmente óxidos de metais de transição, são materiais comumente utilizados como eletrodo para armazenamento de carga em pseudocapacitores (FARAJI, ANI, 2014; HALPER, ELLENBOGEN, 2006; LEE *et al.*, 2012).

Figura 6. Representação esquemática de (a) capacitor eletroquímico de dupla camada (EDCL) e (b) pseudocapacitor.



Fonte: Adaptado de (CHEN, PAUL, DAI, 2017).

O desempenho de um EDLC está associado à atividade eletroquímica e característica cinética do eletrodo. Assim, o uso de eletrodos que possuam alta área superficial, grande porosidade bem como uma distribuição adequada dos poros é de extrema importância para obtenção de um EDCL de alto desempenho. Materiais à base de carbono (nanotubos de carbono, carbonos ativados, etc.) têm sido amplamente usados como eletrodo em EDLCs devido às suas propriedades distintas, tais como estruturas porosas controladas, excelente condutividade elétrica, grande área superficial, entre outras. No entanto, a capacitância específica dos materiais à base de carbono está longe de ser satisfatória, o que limita severamente sua densidade de energia (CHENG *et al.*, 2015; MENG *et al.*, 2017; RAUT, SANKAPAL, 2016).

Neste contexto, vários materiais pseudocapacitores têm sido empregados na preparação de nanocompositos com materiais de carbono para melhorar o desempenho eletroquímico do eletrodo. A integração dos materiais à base de carbono com materiais pseudocapacitores combina os mecanismos de armazenamento de carga física e química em um único eletrodo. Os materiais de carbono, além de facilitar uma dupla camada capacitiva de carga, fornecem um suporte de alta área superficial que favorece o contato entre os materiais pseudocapacitivos depositados e o eletrólito. Já, os materiais pseudocapacitivos são capazes de aumentar ainda mais a capacitância do eletrodo por meio das reações faradaicas (CHENG *et al.*, 2015; HALPER, ELLENBOGEN, 2006).

Dentre os materiais pseudocapacitores ativos, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ é amplamente investigado para aplicação em supercapacitor devido a sua abundância natural, baixo custo, não toxicidade, estado de oxidação variável, além de exibir uma alta capacitância teórica. No entanto, a baixa condutividade elétrica da hematita geralmente limita sua capacitância específica e estabilidade cíclica. Dessa forma, para aumentar sua condutividade elétrica e capacitância específica, uma estratégia interessante consiste na preparação de nanocompósitos combinando nanopartículas de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ com CNTs, conforme desenvolvido neste trabalho, resultando em um aprimoramento do desempenho supercapacitivo do eletrodo (DONG *et al.*, 2018; LI *et al.*, 2014; RAUT, SANKAPAL, 2016).

2 OBJETIVOS

O presente trabalho teve como objetivos:

- Sintetizar nanoestruturas de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ pelo método hidrotérmico de micro-ondas (HM) e investigar a influência das condições experimentais como o pH da solução e o tempo de síntese na estrutura, cristalinidade e morfologia do óxido.
- Preparar filmes nanocompósitos de nanopartículas de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ e nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWCNTs), bem como filmes puros de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ e de nanotubos de carbono pelo método interfacial.
- Caracterizar as amostras obtidas pelas técnicas de difração de raios X (DRX), espectroscopia Raman, espectroscopia de reflectância na região do Ultravioleta e visível (UV-vis) e microscopia eletrônica de varredura (MEV).
- Estudar o desempenho supercapacitivo dos filmes nanocompósitos de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ /MWCNTs e comparar com o desempenho dos filmes puros desses materiais.

3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1 Reagentes

Os reagentes químicos utilizados no presente trabalho são de alta pureza e estão apresentados na Tabela 1.

Tabela 1. Reagentes utilizados no presente trabalho.

Reagentes	Fórmula/Abreviação	Fornecedor	Pureza/Teor (%)
Nitrato de ferro(III) nonahidratado	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	<i>Synth</i>	98,0-100,0
Hidróxido de potássio	KOH	<i>Synth</i>	85,0
Álcool etílico	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	<i>Synth</i>	99,5
Tolueno	C_7H_8	<i>Synth</i>	99,5
Cloreto de potássio	KCl	<i>Synth</i>	99,0
Ácido clorídrico	HCl	<i>Reagen</i>	36,5-38,0
Nanotubos de carbono de múltiplas camadas	MWCNTs	<i>Nanocyl</i>	90,0

Fonte: A autora (2019).

3.2 Sistema hidrotérmico de micro-ondas (HM)

O sistema hidrotérmico empregado neste trabalho consiste em um forno de micro-ondas doméstico adaptado (Panasonic - 2,45 GHz, 800W) ilustrado na Figura 7. Para assegurar uma melhor eficiência e como medida de segurança durante os processos de síntese, o painel eletrônico do forno micro-ondas foi desativado, sendo este comandado por um controlador externo de temperatura. Os equipamentos metálicos do sistema foram aterrados a fim de evitar danos ao equipamento que possam ser eventualmente causados por arcos voltaicos. O teflon é o material utilizado para constituição da célula reacional, por ser inerte e resistente ao calor.

Figura 7. Sistema hidrotérmico de micro-ondas utilizado na síntese dos materiais.



Fonte: (MARINHO, 2013).

Os componentes utilizados no sistema hidrotérmico de micro-ondas (HM) estão apresentados na Figura 8.

Figura 8. Acessórios utilizados no sistema hidrotérmico de micro-ondas. [1] Parte superior do reator (manômetro e válvula de segurança), [2] reator de teflon, [3] copo de teflon, [4] parafusos de encaixe e aterramento (“borboleta”), [5] borracha para a vedação, [6] fita vedarrosca, [7] ferramentas para vedação do reator.



Fonte: (MARINHO, 2013).

3.3 Obtenção das amostras de α -Fe₂O₃

Neste trabalho foram sintetizadas nanoestruturas de α -Fe₂O₃ variando-se as condições experimentais empregadas. O método utilizado para obtenção dos materiais foi o método hidrotérmico de micro-ondas (HM).

Foram propostas duas rotas de síntese (I e II) para a obtenção das nanoestruturas de α -Fe₂O₃ a partir da variação de condições experimentais como o pH da solução e tempo de reação conforme descrito a seguir:

Rota I: Foram adicionados 2,0 mmol (0,808 g) de nitrato de ferro(III) nonaidratado em 40 mL de água destilada, sob constante agitação até completa dissolução do sal. Em seguida, uma solução de KOH 2,0 mol L⁻¹ foi adicionada até atingir o pH = 9.

Rota II: Foram adicionados 2,0 mmol (0,808 g) de nitrato de ferro(III) nonaidratado em 40 mL de água destilada, sob constante agitação até completa dissolução do sal. O pH medido da solução resultante foi aproximadamente igual a 2. Não foi realizada a correção do pH da solução nesta rota de síntese.

Em cada rota de síntese foram preparadas três soluções, que, posteriormente, foram transferidas para um recipiente de teflon (politetrafluoretileno - PTFE) e colocadas dentro do reator hidrotérmico. Em seguida, o reator foi fechado e submetido ao aquecimento hidrotérmico de micro-ondas (HM). As condições experimentais empregadas na síntese das nanoestruturas de α -Fe₂O₃ estão apresentadas na Tabela 2.

Tabela 2. Condições experimentais empregadas na síntese das nanoestruturas de α -Fe₂O₃ pelo método HM.

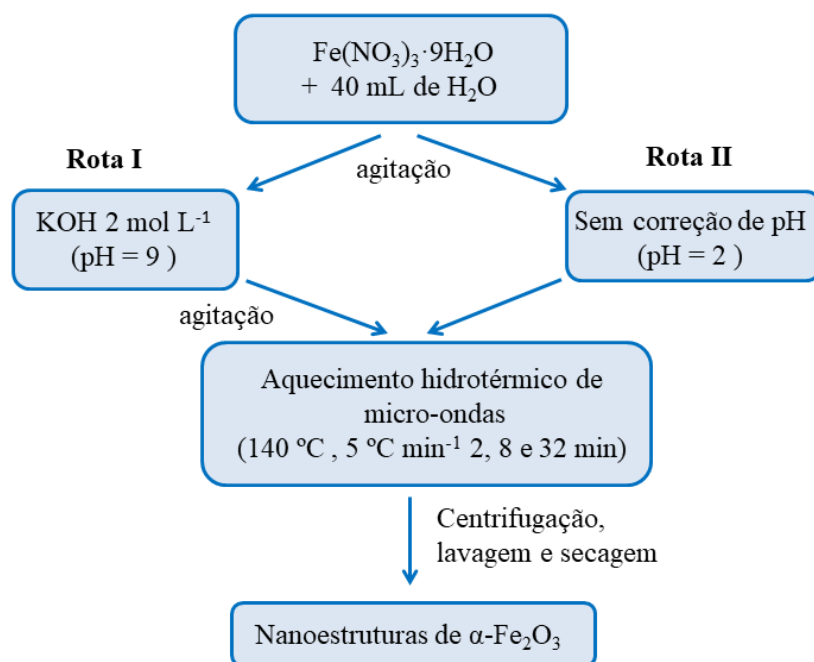
Rota sintética	pH da solução	Tempo (min)	Temperatura (°C)	Taxa de aquecimento (°C min ⁻¹)
Rota I	9	2, 8 e 32	140	5
Rota II	2	2, 8 e 32		

Fonte: A autora (2019).

Os produtos (pós) de coloração avermelhada obtidos ao final do tratamento HM foram centrifugados e lavados várias vezes com água destilada e álcool etílico. Em seguida, foram secos em estufa a 90 °C por 8 horas.

Na Figura 9 é apresentado um fluxograma da síntese das amostras de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ preparadas por meio do método HM.

Figura 9. Fluxograma representativo das rotas de sínteses (I e II) empregadas para a obtenção das nanoestruturas $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.



Fonte: A autora (2019).

3.4 Preparação dos filmes nanocompósitos de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ /MWCNTs e dos filmes puros de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ e MWCNTs

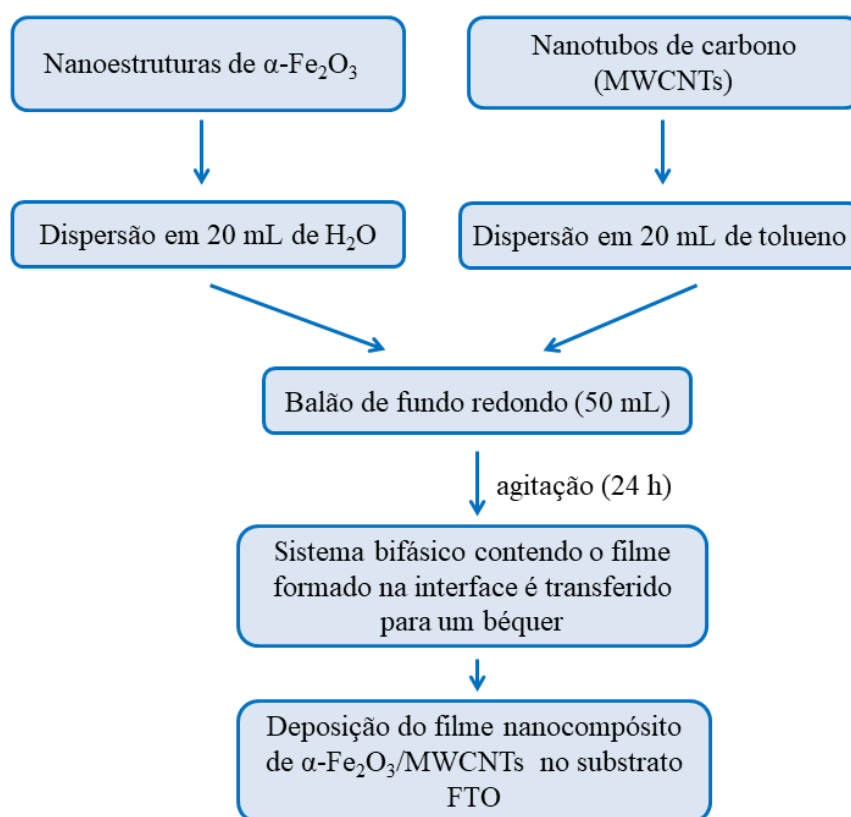
O preparo dos filmes foi realizado pelo método interfacial (ROCHA *et al.*, 2018; ROMEIRO *et al.*, 2017; SALVATIERRA, OLIVEIRA, ZARBIN, 2010). Inicialmente, para a preparação dos filmes nanocompósitos de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ /MWCNTs foram adicionados 4,0 mg de óxido de ferro em 20 mL de água destilada, seguido de banho ultrassom por 30 minutos. Posteriormente, 1,5 mg de MWCNTs foram dispersos em 20 mL tolueno utilizando uma sonda de ultrassom (Cole-Parmer, modelo CV18) por 10 minutos (pulsos de 50 segundos ligado e 10 s desligado) com amplitude de 40%. As dispersões resultantes foram transferidas para um balão de fundo redondo de 50 mL, sob agitação magnética constante, resultando na

formação de um sistema bifásico. Após 24 horas, a agitação foi interrompida e um filme fino foi obtido na interface líquido-líquido. Em seguida, a fase aquosa do sistema foi removida e substituída por água destilada, enquanto a fase orgânica foi removida e trocada por tolueno.

O sistema bifásico foi transferido para um béquer contendo o substrato de interesse (FTO) fixado a um suporte metálico de cobre. A deposição do filme no substrato foi realizada suspendendo o suporte metálico levemente na direção do filme. Em seguida, o filme foi seco em ar atmosférico durante 12 horas e, posteriormente seco em estufa a temperatura de 100 °C durante 2 horas.

Na Figura 10 é apresentado o fluxograma do procedimento realizado na preparação dos filmes nanocompósitos de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{MWCNTs}$.

Figura 10. Fluxograma representativo do procedimento de preparação do filme nanocompósito de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{MWCNTs}$.



Fonte: A autora (2019).

A preparação dos filmes puros de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ e MWCNTs foi realizada seguindo o mesmo procedimento descrito anteriormente, com exceção de que para a preparação dos filmes de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ a fase orgânica era composta somente por tolueno puro sem a adição dos

MWCNTs, e para a preparação dos filmes de MWCNTs a fase aquosa do sistema era composta somente por água destilada, sem a adição de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Todos os filmes foram preparados com área eletroativa de $1,0\text{ cm}^2$.

3.5 Técnicas de caracterização empregadas para os materiais obtidos

3.5.1 Difração de raios X (DRX)

Para obter informações sobre a estrutura e cristalinidade dos materiais obtidos, foram realizadas medidas de difratometria de raios X em um difratômetro Shimadzu XRD 6000, usando radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5406\text{ \AA}$) com tensão 40 kV e 40 mA em um intervalo de 10 a 80° no modo 2θ com passo $0,02^\circ\text{ min}^{-1}$ e com acumulação de 1 s. Os difratogramas foram comparados com as fichas cristalográficas padrões do JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards). As medidas de DRX foram realizadas no Laboratório Multiusuário (LMIQ-UFU) do Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia.

3.5.2 Espectroscopia Raman

A técnica de espectroscopia Raman foi utilizada para a caracterização estrutural dos materiais obtidos, identificação dos modos vibracionais do sistema analisado e investigação do grau de desordem da rede cristalina a curto alcance. Os espectros Raman das amostras foram obtidos em um equipamento LabRAM HR Evolution, usando um laser de argônio ($\lambda = 532\text{ nm}$), operado em 50% de potência na faixa de 200 a 4000 cm^{-1} . As medidas de Raman foram realizadas no Laboratório de Novos Materiais Isolantes e Semicondutores – LNMIS do Instituto de Física da Universidade Federal de Uberlândia.

3.5.3 Espectroscopia na região do ultravioleta e visível (UV-vis)

As nanoestruturas de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ obtidas por meio das rotas I e II de síntese foram caracterizadas por meio da técnica de espectroscopia na região do ultravioleta e visível (UV-vis) utilizando o equipamento da Shimadzu UVPC 2501, no modo reflectância difusa, com comprimento de onda na faixa de 200 a 800 nm. Como material de referência utilizou-se o sulfato de bário (BaSO_4). A partir dos espectros obtidos, foi possível realizar o cálculo do *band gap* das amostras analisadas.

3.5.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A caracterização morfológica e a análise do tamanho das partículas foi realizada por meio da obtenção de imagens de MEV utilizando um microscópio eletrônica de varredura Vega 3 TESCAN operado a 20 kV usando um detector de elétrons secundários localizado no LMQI-UFU.

A distribuição média do tamanho das partículas das amostras de α -Fe₂O₃ foi realizada por meio da contagem de aproximadamente 100 partículas utilizando o programa *Image J*. O cálculo de distribuição de frequências foi realizado pelo programa *Origin 8.0*.

3.5.5 Caracterização eletroquímica

As análises de voltametria cíclica (VC) e testes galvanostáticos de carga e descarga foram realizadas em um potenciostato AUTOLAB PGSTAT12 Metrohm. Os experimentos foram conduzidos em uma célula convencional de três eletrodos de um compartimento que foi constituído por um eletrodo de trabalho (FTO modificado com filmes de α -Fe₂O₃, MWCNTs ou α -Fe₂O₃/MWCNTs), um fio de platina como contra-eletrodo e um eletrodo de referência de Ag_(s)/AgCl_(s)/Cl⁻_(aq) (3,0 mol L⁻¹ KCl). Inicialmente, realizou-se medidas de VC utilizando diferentes eletrólitos sendo eles KCl, NaCl, Mg(NO₃)₂ e Ca(NO₃)₂ na concentração de 0,1 mol L⁻¹ em pH = 4. O eletrólito que apresentou maior intensidade de corrente foi fixado para a realização dos demais testes eletroquímicos. As medidas de voltametria cíclica foram obtidas a uma taxa de varredura de 5,0 mV s⁻¹. Os potenciais de corte utilizados foram -0,8 e 0 V.

Os testes galvanostáticos de carga e descarga foram realizados utilizando as densidades de corrente de 0,75, 1, 2, 3 e 5 A g⁻¹. No estudo de estabilidade adotou-se a densidade de corrente de 0,75 A g⁻¹ sendo realizados 500 ciclos. Todos os testes eletroquímicos foram realizados à temperatura ambiente.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesta seção os resultados obtidos no presente trabalho serão apresentados em duas partes. Na parte I serão apresentadas e discutidas as caracterizações das amostras de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ obtidos por meio das rotas I e II. Na parte II serão apresentados os resultados referentes à caracterização estrutural e morfológica e, o estudo das propriedades eletroquímicas dos filmes nanocompósitos de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{MWCNTs}$ e dos filmes puros destes materiais para avaliar o seu desempenho supercapacitivo.

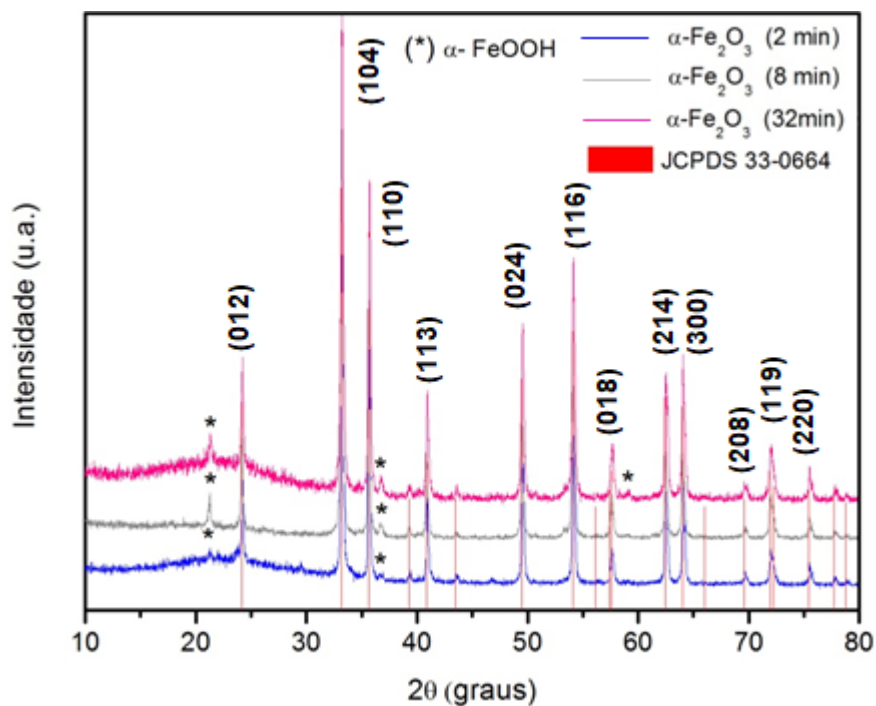
4.1 PARTE I: Caracterização das amostras de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ obtidas pelas rotas I e II

4.1.1 Análise da formação de fase e cristalinidade das amostras de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$

A difração de raios X (DRX) consiste em uma técnica eficiente para analisar a ordem estrutural a longo alcance de óxidos metálicos no retículo cristalino. Os difratogramas de raios X para as amostras de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ sintetizadas por meio das rotas de síntese I e II são apresentados nas Figuras 11 e 12, respectivamente. Para todas as amostras foram observados picos de difração que podem ser indexados à estrutura romboédrica do $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ referentes aos planos hkl (012), (104), (113), (024), (116), (018), (214), (300), (208), (119) e (220) com parâmetros de rede $a = 5.0356 \text{ \AA}$, $c = 13.7489 \text{ \AA}$ (grupo espacial $R\bar{3}c$) de acordo com a ficha cristalográfica padrão JCPDS n° 33-0664.

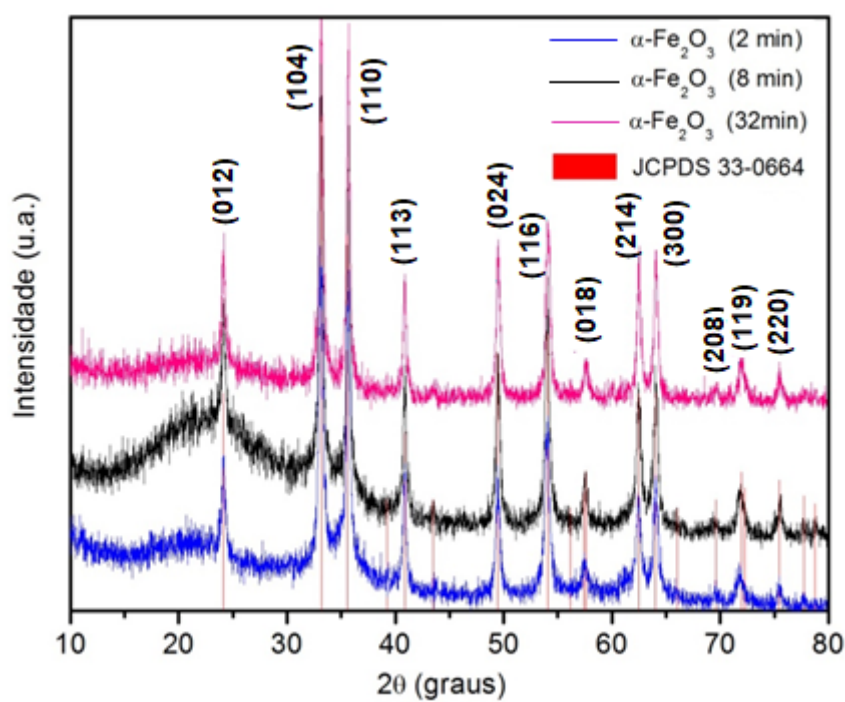
Analisando os difratogramas referentes à rota de síntese I (Figura 11) é possível observar que todas as amostras apresentaram um elevado grau de cristalinidade evidenciado pelos picos intensos estreitos e definidos, indicando um alto grau de ordenamento estrutural a longo alcance. Entretanto, as condições alcalinas do meio favoreceram também a formação da fase secundária do oxi-hidróxido de ferro(III) ($\alpha\text{-FeOOH}$). As amostras sintetizadas em meio ácido na rota II (Figura 12) não apresentaram picos referentes à formação da fase secundária do $\alpha\text{-FeOOH}$. Todavia, o grau de cristalinidade das nanoestruturas diminuiu, visto o alargamento dos picos de difração em relação aos difratogramas observados para as amostras sintetizadas pela rota de síntese I.

Figura 11. Difratogramas de raios X das amostras de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ sintetizadas por meio da rota I.



Fonte: A autora (2019).

Figura 12. Difratogramas de raios X das amostras de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ sintetizadas por meio da rota II.



Fonte: A autora (2019).

A Tabela 3 apresenta os respectivos valores calculados de largura à meia altura (FWHM - *full width at half-maximum*) referentes ao plano cristalográfico (104) dos difratogramas apresentados nas Figuras 11 e 12.

Tabela 3. Valores de largura à meia altura (FWHM) referentes ao plano cristalográfico (104) para as amostras de α -Fe₂O₃ sintetizadas pelas rotas I e II.

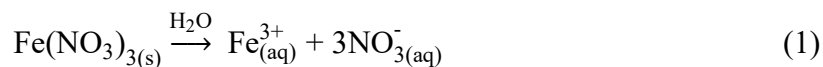
Tempo de síntese (min)	FWHM	
	(Rota I)	(Rota II)
2	0,23	0,43
8	0,24	0,36
32	0,25	0,38

Fonte: A autora (2019).

Os maiores valores de largura a meia altura obtidos para o plano cristalográfico (104) e o alargamento do pico observado indicam que as amostras sintetizadas por meio da rota II apresentam uma maior desordem estrutural a longo alcance em comparação com as amostras sintetizadas pela rota I. Além disso, é possível observar que na rota II de síntese, o tratamento hidrotérmico de micro-ondas empregado para obtenção das nanoestruturas de α -Fe₂O₃ tornou-se mais eficiente à medida que se aumentou o tempo de síntese, visto que houve uma diminuição dos valores de FWHM.

Estudos disponíveis na literatura reportam a obtenção de nanopartículas de α -Fe₂O₃ por meio de síntese assistida por micro-ondas. Katsuki e Komarneni (2010) estudaram o efeito da radiação de micro-ondas na formação das partículas de α -Fe₂O₃, a partir da mistura de soluções de FeCl₃.6H₂O e HCl por tratamento HM na faixa de temperatura de 100 ° a 160 °C por 2 a 8 h, sendo observado que o rendimento da obtenção de α -Fe₂O₃ e a cristalinidade das amostras aumentou significativamente com o aumento da temperatura e do tempo de reação. X. HU *et al.* (2007) obtiveram nanoestruturas de α -Fe₂O₃ a partir da mistura de FeCl₃.6H₂O em uma solução de NH₄H₂PO₄ submetida a tratamento HM a 220 °C por 25 minutos. Dessa forma, percebe-se que o emprego do método HM e a metodologia de síntese simplificada desenvolvida neste trabalho são eficientes para obtenção de amostras puras de α -Fe₂O₃ nanoestruturadas a partir de uma metodologia simples, com o uso de um único reagente precursor e sob condições brandas de temperatura e curtos tempos de síntese.

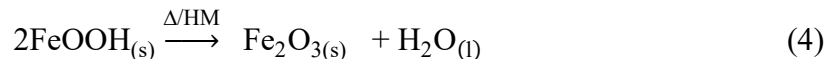
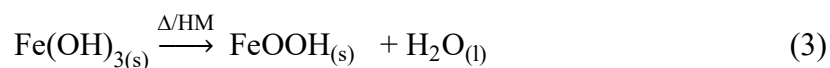
A etapa de dissociação dos íons do sal de ferro(III) em água que ocorre em ambas as rotas de síntese é apresentada na Equação 1.



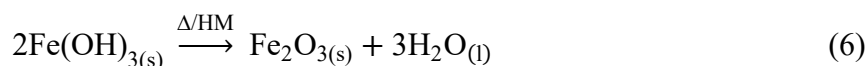
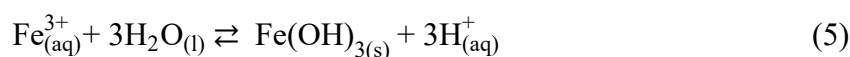
Na rota I, após a adição de KOH, observou-se a mudança de coloração da solução inicialmente amarela para marrom, devido a formação do precipitado de hidróxido de ferro(III) ($\text{Fe}(\text{OH})_3$) conforme apresentado na Equação 2:



Durante o aquecimento hidrotérmico assistido por micro-ondas pode ocorrer o processo de desidratação do $\text{Fe}(\text{OH})_3$ para FeOOH e, em seguida, a formação da fase $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ conforme apresentados nas Equações 3 e 4 (ZHANG *et al.*, 2012):



Na rota de síntese II, na qual o pH da solução foi mantido ácido, as possíveis reações químicas envolvidas no tratamento hidrotermal dos íons Fe^{3+} envolvem primeiramente a hidrólise desses íons formando $\text{Fe}(\text{OH})_3$ e liberando íons H^+ em solução, conforme apresentado na Equação 5, seguido da desidratação para a fase $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (Equação 6) (ABDUL RASHID *et al.*, 2016).



As amostras de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ obtidas apresentaram cor avermelhada característica da hematita.

4.1.2 Análise da estrutura e do ordenamento estrutural das amostras de α -Fe₂O₃

Para identificar os modos vibracionais e avaliar o grau de ordenamento a curto alcance e das nanoestruturas de α -Fe₂O₃ obtidas foram realizadas medidas de espectroscopia Raman à temperatura ambiente. Os espectros Raman das amostras obtidas pelas rotas de síntese I e II estão apresentados nas Figuras 13 e 14, respectivamente.

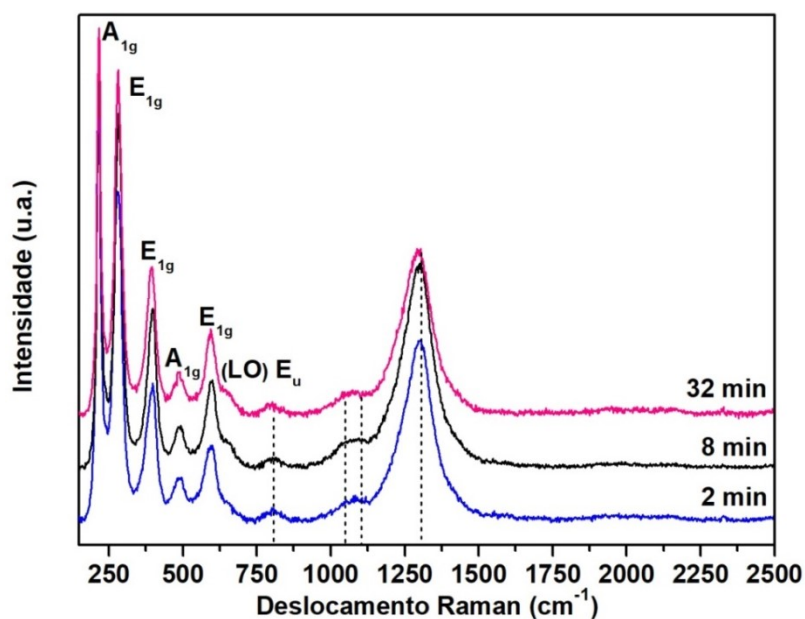
A partir dos espectros apresentados nas Figuras 13 e 14, é possível observar duas classes de modos vibracionais ativos característicos no Raman (modos A_{1g} e modos E_{1g}) na faixa de 200 a 650 cm⁻¹ que podem ser indexados à fase α -Fe₂O₃. Alguns pontos relevantes a respeito dos espectros são os seguintes: devido ao fato dos átomos de Fe serem mais pesados que os átomos de O, as bandas entre 200 e 300 cm⁻¹ são vibrações do átomo de Fe, enquanto que as bandas entre 350 a 600 cm⁻¹ são devido às vibrações do átomo de O. A banda situada em 824 cm⁻¹ é atribuída à fase hematita (ABDUL RASHID *et al.*, 2016).

A banda situada por volta de 660 cm⁻¹ é comumente encontrada em amostras de α -Fe₂O₃. Resultados recentes mostraram que essa banda pode ser atribuída ao modo Raman proibido E_u de fônons óticos longitudinais (LO). O mecanismo de ativação deste modo foi originalmente sugerido ser extrínseco, através da desordem induzida pela quebra das propriedades de simetria para espalhar o fônon LO. A desordem estrutural pode ser encontrada na superfície de alguns nano-sistemas, como é o caso das nanopartículas α -Fe₂O₃ sintetizadas neste trabalho. É suposto que a desordem de superfície do nanomaterial induz a quebra das propriedades de simetria para a dispersão do fônon LO. As bandas características situadas em torno de 660, 807, 1050 e 1101 cm⁻¹ são observadas apenas em hematita altamente cristalina. As bandas por volta de 1050 e 1101 cm⁻¹, por vezes, são interpretadas como uma única banda situada por volta de 1070 cm⁻¹, raramente mencionada em trabalhos da literatura e ainda falta uma explicação adequada em relação à sua atribuição. A banda localizada em 1310 cm⁻¹ é atribuída às vibrações harmônicas de segunda ordem originada a partir da dispersão de luz de fônons (SARAVANAKUMAR *et al.*, 2017; XU *et al.*, 2009).

Como mencionado anteriormente, os resultados obtidos por DRX confirmam a presença da fase secundária do α -FeOOH para as amostras obtidas pela rota I de síntese. Entretanto, não foram observados os modos vibracionais que caracterizam a fase α -FeOOH nos espectros Raman dessas amostras devido a sobreposição das bandas do oxi-hidróxido de ferro(III) com as bandas características do α -Fe₂O₃ localizadas nas mesmas regiões de deslocamento Raman. A banda de maior intensidade do α -FeOOH encontra-se na região de deslocamento Raman em torno de 400 cm⁻¹ situada na mesma região onde aparece um dos

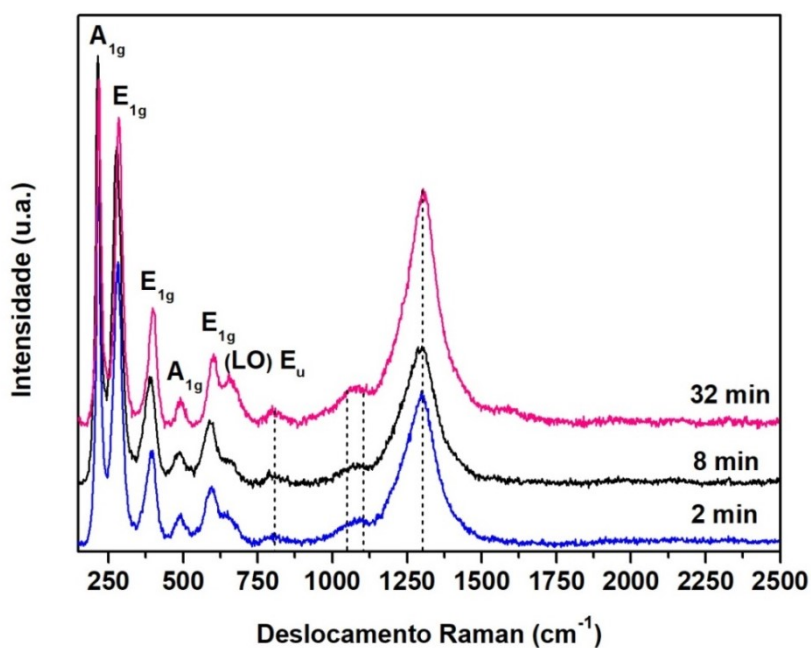
modos vibracionais A_{1g} da fase $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (FARIA, SILVA, OLIVEIRA, 1997) . Desse modo, os espectros Raman obtidos para as amostras sintetizadas pelas rotas I e II não apresentaram diferenças significativas em relação aos modos vibracionais observados.

Figura 13. Espectros Raman das amostras de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ obtidas pela rota I.



Fonte: A autora (2019).

Figura 14. Espectros Raman das amostras de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ obtidas pela rota II.



Fonte: A autora (2019).

Para avaliar o grau de desordem a curto alcance das amostras de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ sintetizadas foram calculados os valores de FWHM (Tabela 4) referentes aos modos vibracionais A_{1g} e E_{1g} situados em 225 cm^{-1} e 289 cm^{-1} , respectivamente.

Tabela 4. Valores de largura à meia altura (FWHM) referentes aos modos vibracionais A_{1g} (225 cm^{-1}) e E_{1g} (289 cm^{-1}) para as amostras de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ sintetizadas pelas rotas I e II.

Modo Vibracional	Deslocamento Raman (cm^{-1})	FWHM					
		Rota I			Rota II		
		2 min	8 min	32 min	2 min	8 min	32 min
A_{1g}	225	16,57	15,16	13,95	17,72	17,48	14,99
E_{1g}	289	31,71	26,80	25,43	32,58	32,15	26,37

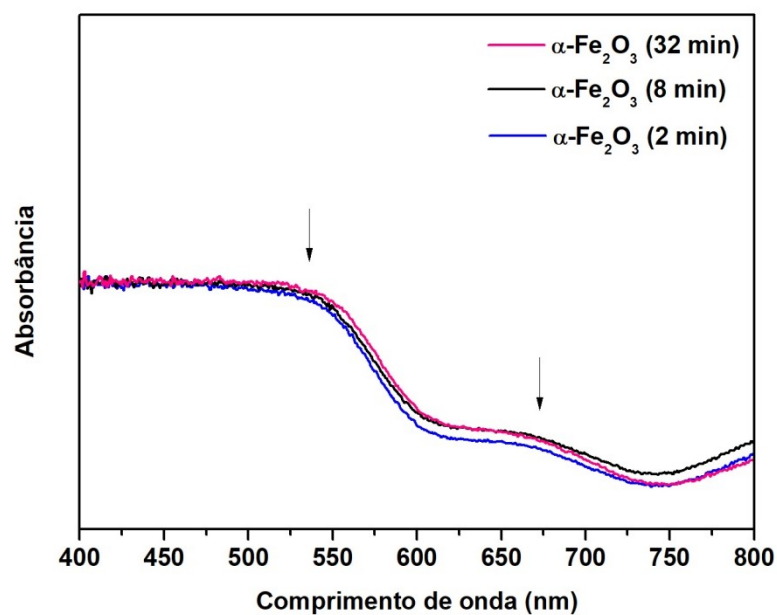
Fonte: A autora (2019).

Os menores valores de FWHM calculados para os modos vibracionais A_{1g} e E_{1g} revelam que amostras de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ sintetizadas pela rota I apresentam maior organização estrutural a curto alcance em comparação com as amostras submetidas ao mesmo tempo de síntese preparadas a partir da rota II. Esses resultados corroboram com os resultados obtidos por DRX evidenciando que amostras sintetizadas pela rota I apresentaram uma menor desordem estrutural a curto e longo alcances. Além disso, é possível observar que o aumento do tempo de síntese promoveu um aumento significativo da organização estrutural a curto alcance das amostras em ambas as rotas de síntese, uma vez que, para maiores tempos de síntese observa-se uma diminuição dos valores de FWHM.

4.1.3 Análise da estrutura eletrônica das amostras de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$

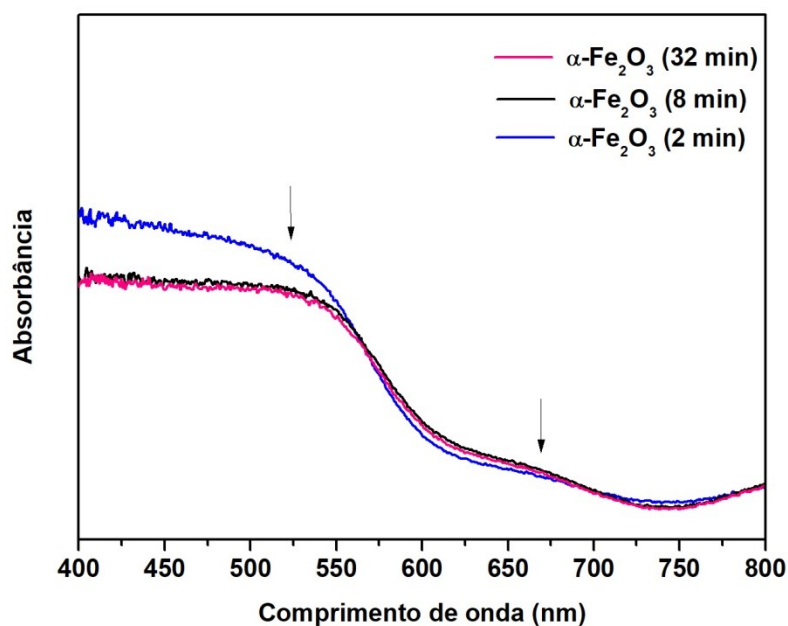
Os espectros na região do UV-vis no para as amostras de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ obtidas pelas rotas de síntese I e II estão apresentados nas Figuras 15 e 16, respectivamente.

Figura 15. Espectros no UV-vis das amostras de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ obtidas pela rota I.



Fonte: A autora (2019).

Figura 16. Espectros no UV-vis das amostras de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ obtidas pela rota II.



Fonte: A autora (2019).

Analisando os espectros no UV-vis é possível perceber que todas as amostras apresentam uma banda de absorção larga e intensa na região do visível que compreende a faixa entre 520 a 600 nm. As transições eletrônicas nessa região são causadas pelo “processo de excitação dupla” que envolve cátions Fe^{3+} fortemente acoplados ao invés de cátions Fe^{3+} .

isolados, conforme indicado pela regra de seleção espectroscópica. As excitações do par $\text{Fe}^{3+} - \text{Fe}^{3+}$ são devido à soma de duas simples transições de campo ligante do íon Fe^{3+} que podem ser atribuídas a ${}^6\text{A}_1 + {}^6\text{A}_1 \rightarrow {}^4\text{T}_1 ({}^4\text{G}) + {}^4\text{T}_1 ({}^4\text{G})$ possivelmente sobrepondo-se às contribuições das transições de campo ligante ${}^6\text{A}_1 \rightarrow {}^4\text{E}, {}^4\text{A}_1 ({}^4\text{G})$ na faixa de 485 a 550 nm, e da extremidade da banda de transferência de carga. Na região do visível entre 600 e 750 nm também é possível observar uma banda de absorção larga e pouco intensa atribuída à transição ${}^6\text{A}_1 \rightarrow {}^4\text{T}_2 ({}^4\text{G})$. Em todas as amostras também é possível observar o início de uma banda de absorção em 750 nm que pode ser atribuída à transição ${}^6\text{A}_1 \rightarrow {}^4\text{T}_1 ({}^4\text{G})$ (ABDUL RASHID *et al.*, 2016; AHMMAD *et al.*, 2013; ZHANG *et al.*, 2011).

A banda de absorção situada em torno de 550 nm é característica da transição de *band gap* da hematita.

Para a determinação dos valores de energia de *gap* para as amostras de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ sintetizadas foi utilizado o método de Kubelka-Munk, por meio de um ajuste linear e extrapolação da parte linear da curva das medidas de espectroscopia no UV-vis no modo reflectância difusa (KUBELKA *et al.*, 1931). Os valores de *gap* calculados são apresentados na Tabela 5.

Tabela 5. Valores de energia de *gap* calculados para as amostras de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ sintetizadas por meio das rotas I e II.

Amostra	Tempo (min)	Energia de <i>gap</i>	
		Rota I	Rota II
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	2	2,3 eV	2,5 eV
	8	2,4 eV	2,4 eV
	32	2,4 eV	2,4 eV

Fonte: A autora (2019).

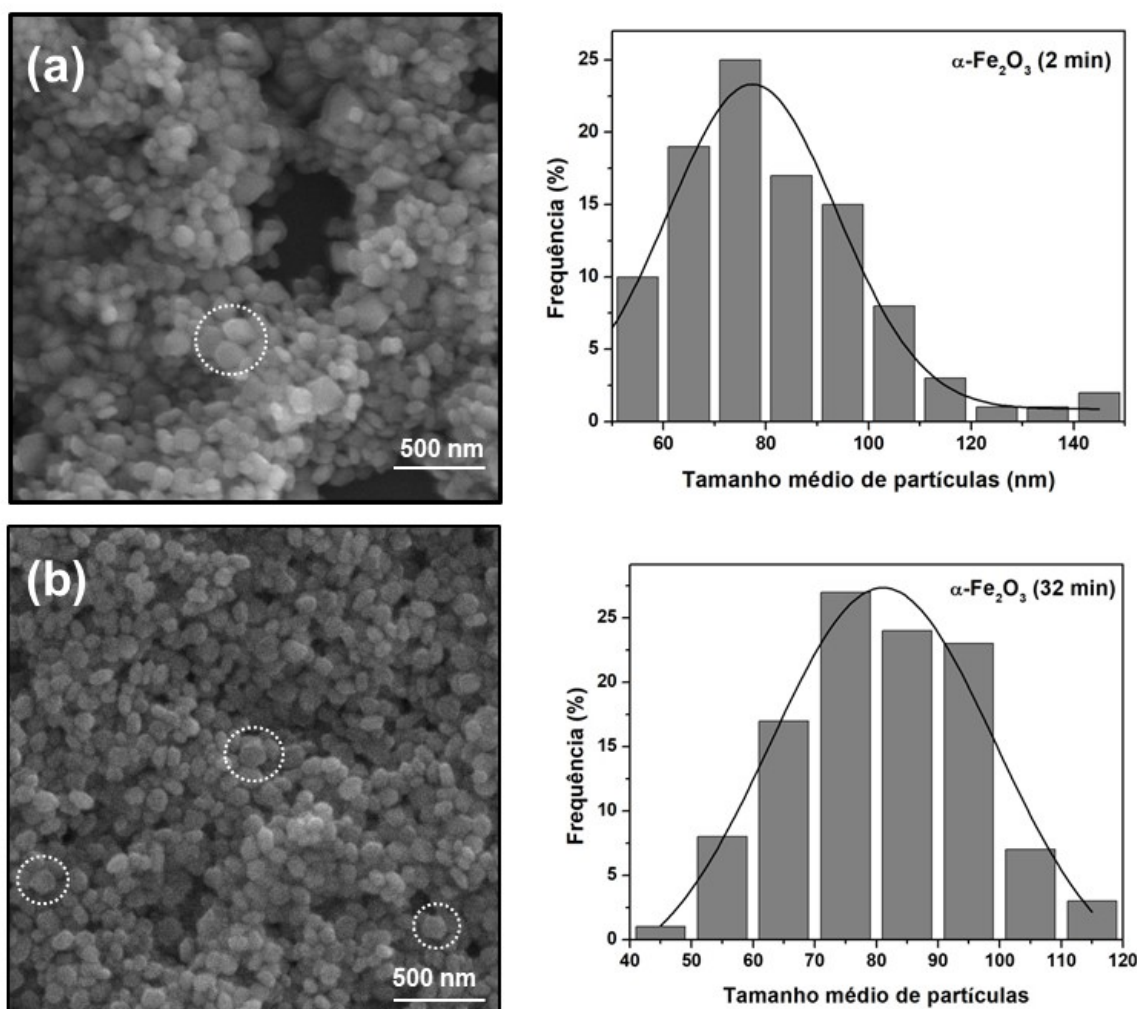
Os valores obtidos de energia de *gap* para todas as amostras sintetizadas mostraram-se próximos ao valor teórico da hematita citado na literatura que corresponde a 2,1 eV (BAYAZIT *et al.*, 2016). Observou-se para todas as amostras um deslocamento dos valores de *band gap* para maiores valores de energia, o que pode ser devido ao efeito quântico de tamanho resultante do tamanho nanométrico das amostras de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. De acordo com o efeito quântico de tamanho, os cristais do semiconductor em nanoescala mantêm as características estruturais do sólido em macroescala, porém os orbitais moleculares devem ser discretos ao

invés de bandas contínuas e, portanto, uma maior quantidade de energia é necessária para promover as excitações dos elétrons. Fenômenos semelhantes foram observados em outros óxidos metálicos (ZHANG *et al.*, 2011).

4.1.4 Análise da morfologia e do tamanho das partículas das amostras de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$

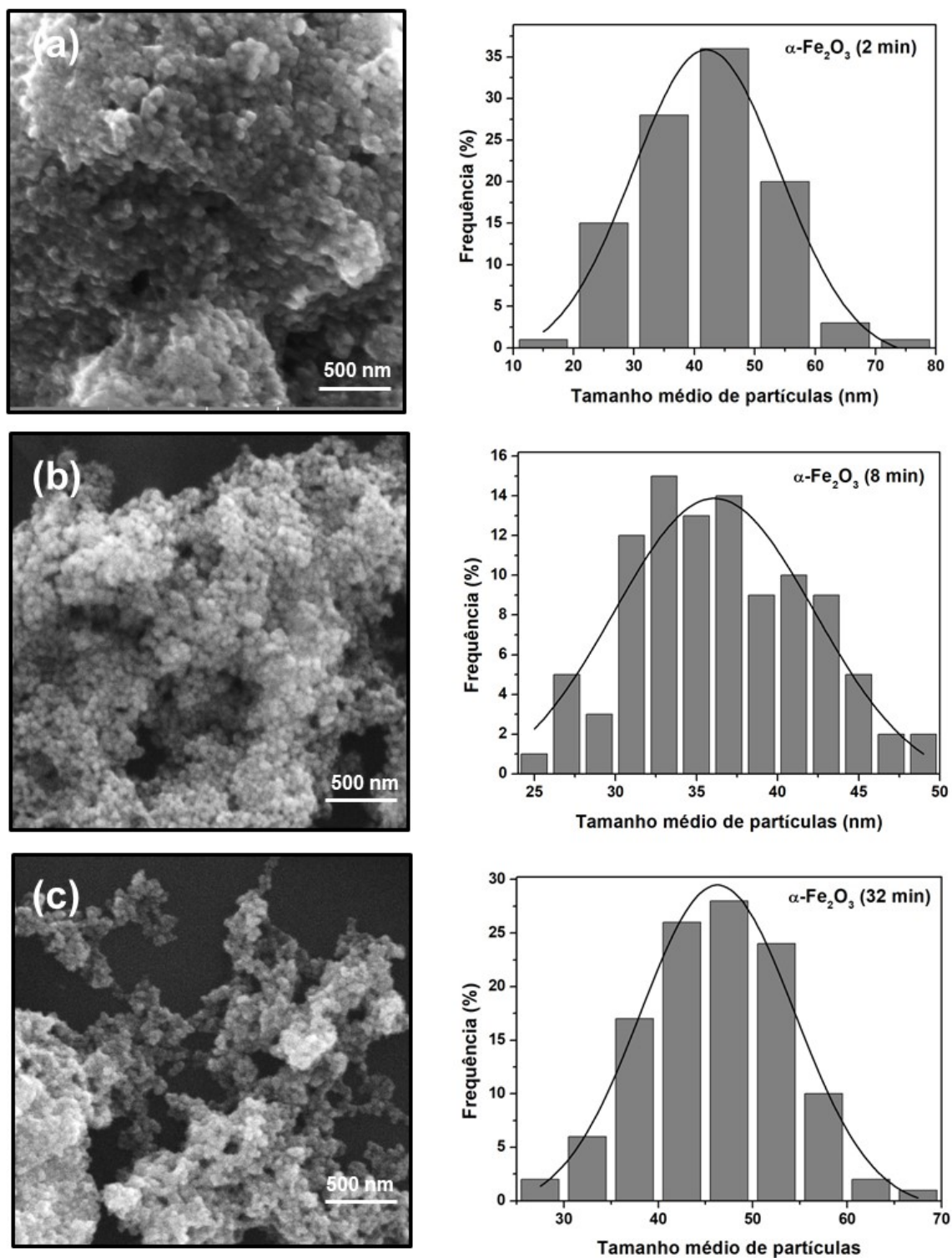
As imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) das amostras de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ sintetizadas pelo método hidrotérmico de micro-ondas (HM) pelas rotas de síntese I e II estão ilustradas nas Figuras 17 e 18, respectivamente.

Figura 17. Imagens obtidas por MEV das amostras de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ sintetizadas pelo método HM por meio da rota I nos tempos de (a) 2 min e (b) 32 min. Os respectivos histogramas são apresentados à direita das imagens de MEV.



Fonte: A autora (2019).

Figura 18. Imagens obtidas por MEV das amostras de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ sintetizadas pelo método HM por meio da rota II nos tempos de (a) 2 min, (b) 8 min e (c) 32 min. Os respectivos histogramas são apresentados à direita das imagens de MEV.



Fonte: A autora (2019).

De acordo com as imagens de MEV das amostras de α -Fe₂O₃ obtidas pela rota I, observa-se a presença de nanopartículas de morfologia definida hexagonal e com tamanhos uniformes. O tamanho médio das nanopartículas pode ser observado nos histogramas apresentados à direita das imagens de MEV. As amostras de α -Fe₂O₃ sintetizadas nos tempos de 2 e 32 minutos apresentaram tamanho médio de partículas de 77 e 81 nm, respectivamente. O aumento do tempo de síntese de 2 minutos (Figura 17 (a)) para 32 minutos (Figura 17 (b)) levou a formação de nanopartículas com morfologia mais definida e com maior uniformidade de distribuição de tamanho.

Analizando as imagens de MEV obtidas para as amostras sintetizadas por meio da rota II, é possível perceber a presença de nanopartículas com tamanhos menores em relação as amostras obtidas pela rota I, além de um alto grau de aglomeração. Esses resultados corroboram com os resultados de DRX obtidos para amostras sintetizadas pela rota II, nos quais se observou padrões de difração com picos mais alargados, o que pode ser atribuído ao tamanho reduzido das partículas em comparação com a rota I. Pode-se observar também que o aumento do tempo de síntese promoveu a formação de nanopartículas com forma ligeiramente mais definida. As amostras de Fe₂O₃ sintetizadas nos tempos de 2, 8 e 32 minutos apresentaram tamanho médio de partículas em torno de 41, 36 e 46 nm, respectivamente. Portanto, as amostras sintetizadas pela rota II em pH = 2, são constituídas por partículas com tamanhos médios significativamente menores em comparação com as amostras sintetizadas pela rota I em pH = 9.

Dessa forma, pode-se afirmar que o pH da solução, bem como o tempo de síntese empregado influenciam diretamente na morfologia e no tamanho médio das nanopartículas formadas de α -Fe₂O₃. Esses resultados seguem de acordo com trabalhos descritos na literatura que se relatam o estudo dos fatores que afetam o tamanho e a forma das nanopartículas de α -Fe₂O₃ sintetizadas. Esses fatores incluem o método de síntese, a concentração de reagentes precursores utilizados na síntese, o pH da solução, o tempo de reação, a temperatura de tratamento, a força iônica, uso de surfactante e a natureza do sais de ferro (SUPATTARASAKDA *et al.*, 2013).

Na literatura, são reportados diferentes tipos de morfologias para o α -Fe₂O₃ como nanopartículas esféricas sendo essas as mais comuns, cúbica, elipsoidal, hexágonos, hastes, tubos, lamínas, formas semelhantes a ouriço, dentre outras (CHAUDHARI *et al.*, 2009; HU, YU, 2008; SUPATTARASAKDA *et al.*, 2013; TAMIRAT *et al.*, 2015).

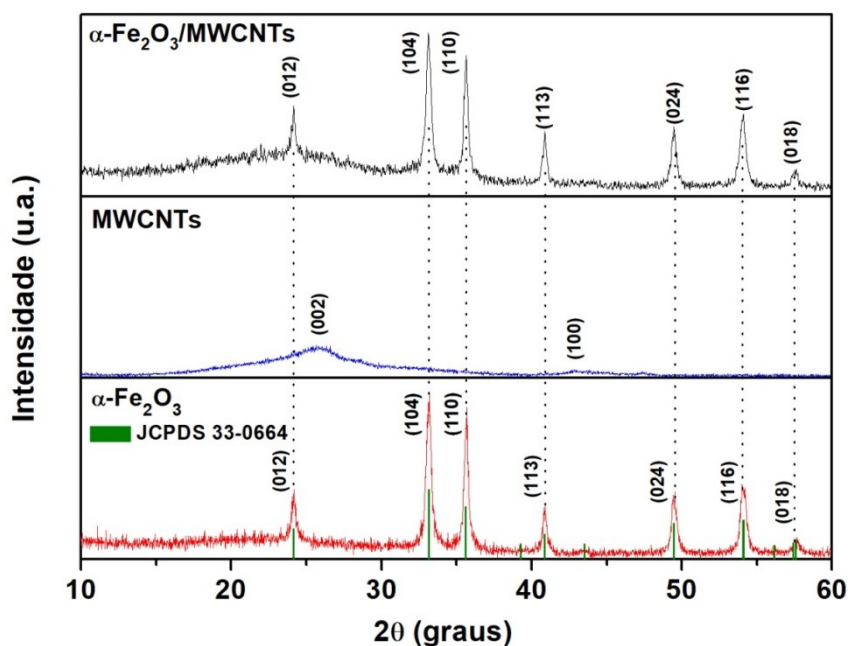
4.2 PARTE II: Caracterização e estudo das propriedades eletroquímicas dos filmes nanocompósitos de α -Fe₂O₃/MWCNTs e dos filmes puros de α -Fe₂O₃ e MWCNTs.

Com base nos resultados obtidos referentes à caracterização das amostras de α -Fe₂O₃ sintetizadas por meio das rotas de síntese I e II, a amostra sintetizada no tempo de 32 min pela rota II foi selecionada para ser empregada na etapa de preparação dos filmes nanocompósitos de α -Fe₂O₃/MWCNTs devido a ausência da fase secundária do α -FeOOH e a maior cristalinidade e ordenamento estrutural a longo e curto alcance dentre as amostras obtidas pela rota II, evidenciadas pelas técnicas de difração de raios X e espectroscopia Raman. A seguir serão apresentados e discutidos os resultados obtidos referentes à caracterização das amostras de α -Fe₂O₃, MWCNTs e α -Fe₂O₃/MWCNTs e o estudo das propriedades eletroquímicas dos filmes nanocompósitos de α -Fe₂O₃/MWCNTs e dos filmes puros desses materiais para avaliar o desempenho supercapacitivo destes materiais.

4.2.1 Análise estrutural a longo alcance das amostras de α -Fe₂O₃, MWCNTs e α -Fe₂O₃/MWCNTs.

Os difratogramas de raios X das amostras de α -Fe₂O₃/MWCNTs e MWCNTs estão apresentados na Figura 19. Para uma melhor análise dos resultados, na Figura 19, também é apresentado o difratograma de raios X da amostra de α -Fe₂O₃ sintetizada no tempo de 32 minutos por meio da rota II, mostrado anteriormente na Figura 12. Analisando os difratogramas obtidos, é possível perceber que a amostra de MWCNTs apresenta dois picos de difração atribuídos aos planos hkl (002) e (100). A amostra de α -Fe₂O₃/MWCNTs apresentou todos os picos de difração característicos da hematita e o pico alargado em torno de 24,9 ° confirma a presença de MWCNTs.

Figura 19. Difratoformas de raios X das amostras de α -Fe₂O₃, MWCNTs e α -Fe₂O₃/MWCNTs.

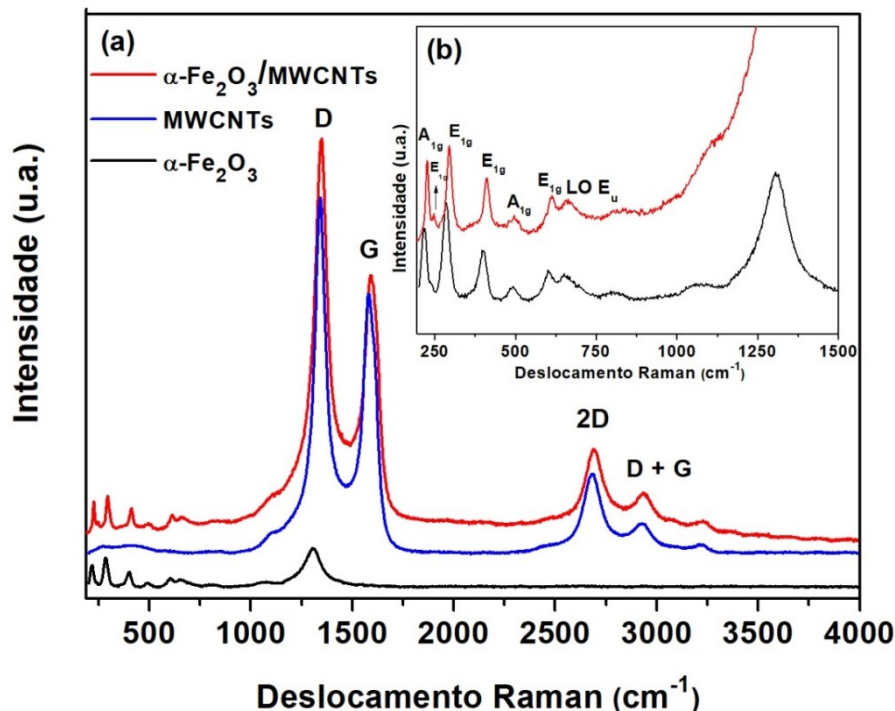


Fonte: A autora (2019).

4.2.2 Análise estrutural a curto alcance das amostras de α -Fe₂O₃, MWCNTs e α -Fe₂O₃/MWCNTs.

Os espectros Raman das amostras de α -Fe₂O₃, MWCNTs e α -Fe₂O₃/MWCNTs estão apresentados na Figura 20. O espectro Raman da amostra de α -Fe₂O₃ mostrado anteriormente na Figura 14 foi novamente apresentado visando uma melhor análise dos resultados.

Figura 20. (a) Espectros Raman das amostras de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, MWCNTs e $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{MWCNTs}$. (b) Região ampliada na faixa de deslocamento Raman de 200 a 1500 cm^{-1} e atribuição dos modos vibracionais das amostras de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ e $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{MWCNTs}$.



Fonte: A autora (2019).

Os espectros obtidos para os MWCNTs e para o nanocompósito de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{MWCNTs}$ (Figura 20 (a)) apresentam as bandas características de materiais gráficos em torno de 1350, 1590, 2690 e 2940 cm^{-1} , correspondendo às bandas D, G, 2D e D + G, respectivamente. A banda D é atribuída à presença de defeitos estruturais em materiais de carbono associados a carbonos desordenados ou hibridizados em sp^3 . A intensidade da banda D geralmente está relacionada com a presença de defeitos na superfície dos MWCNTs. A partir dos espectros são observadas para ambas as amostras a alta intensidade da banda D. A banda G corresponde aos fônons E_{2g} e está associada ao modo de estiramento tangencial das ligações carbono-carbono com hibridização sp^2 em estruturas gráficas. É conhecido que a banda G pode refletir as características gráficas e estrutura regular dos MWCNTs. A banda 2D também conhecida como G' é caracterizada como um sobretom da banda D gerada por um espalhamento Raman duplo ressonante de segunda ordem (FAN *et al.*, 2012; MENG *et al.*, 2016; YU *et al.*, 2015).

A razão de intensidade entre as bandas D e G (I_D/I_G) pode ser utilizada para avaliar o grau de organização estrutural dos nanotubos de carbono. Esta razão geralmente proporcional

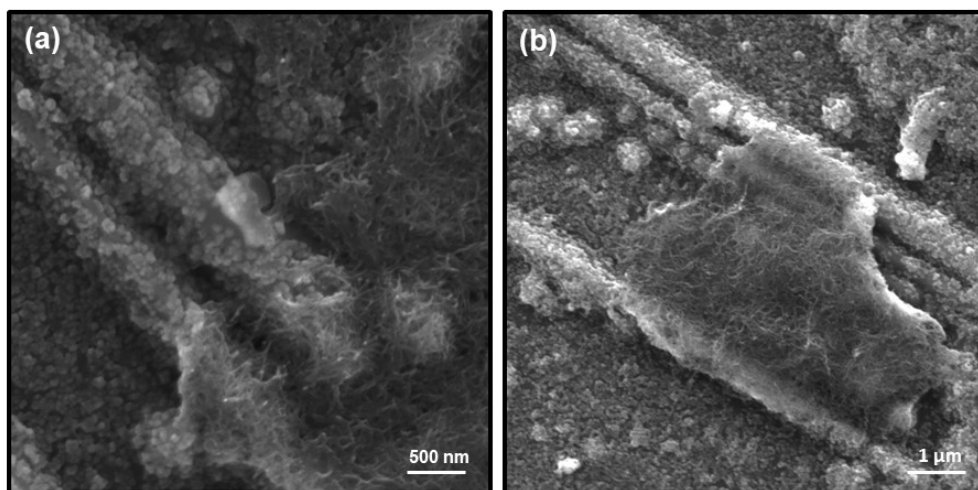
ao número de defeitos na superfície dos nanotubos de carbono. (POURFAYAZ *et al.*, 2017; XU *et al.*, 2018). O valor encontrado para razão I_D/I_G para os MWCNTs puros em comparação o nanocompósito de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{MWCNTs}$ aumentou de 1,67 para 1,69, ou seja, não houve diferença significativa. Esse resultado sugere que a presença das nanopartículas de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ praticamente não alterou a desordem na superfície dos MWCNTs.

Analisando os espectros, observa-se que o nanocompósito de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{MWCNTs}$ também apresenta os modos vibracionais característicos da hematita de acordo com a Figura 20 (b).

4.2.3 Análise morfológica do filme nanocompósito de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{MWCNTs}$.

As imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) para o filme nanocompósito de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{MWCNTs}$ em diferentes ampliações estão apresentadas na Figura 21. As imagens de MEV confirmam a presença de um grande número de MWCNTs aderidos à superfície das nanopartículas de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Figura 21. Imagens de MEV do filme nanocompósito de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{MWCNTs}$ (a) magnitude de 50.000 x (b) magnitude de 25.000 x



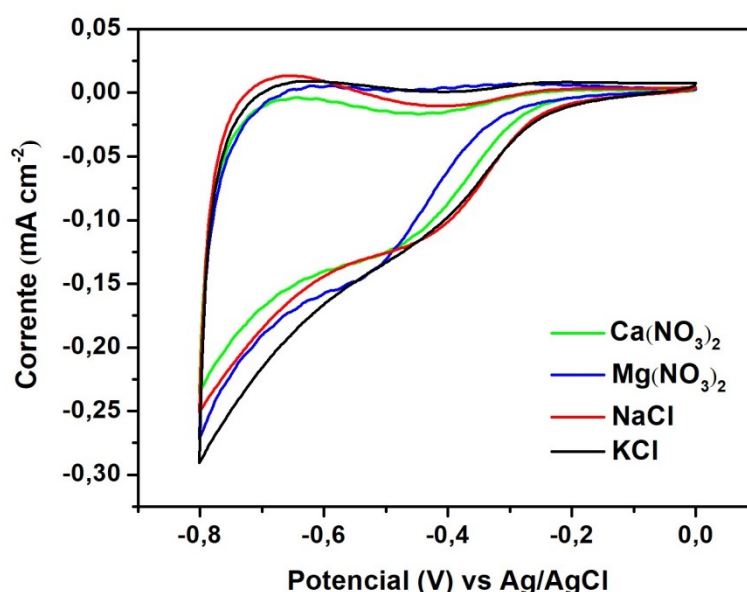
Fonte: A autora (2019).

4.2.4 Estudo das propriedades eletroquímicas

O desempenho eletroquímico do filme nanocompósito de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{MWCNTs}$ foi inicialmente avaliado por voltametria cíclica (VC). Para escolha do eletrólito mais apropriado, foram realizadas medidas de voltametria cíclica em diferentes eletrólitos sendo eles KCl,

NaCl, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ e $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ na concentração de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em $\text{pH} = 4$ e observou-se, assim, em qual dos eletrólitos estudados o filme do nanocompósito apresentou maior magnitude de corrente, sendo este um parâmetro importante para que o filme nanocompósito apresentasse um bom desempenho supercapacitivo. Os testes foram conduzidos em um intervalo de potencial na faixa de $-0,8 \text{ V}$ a 0 V . Os voltamogramas cíclicos foram coletados para o 3º ciclo. Os resultados obtidos estão apresentados na Figura 22.

Figura 22. Voltamogramas cíclicos dos filmes do nanocompósito de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{MWCNTs}$ em diferentes eletrólitos. ($v = 5 \text{ mV s}^{-1}$; $0,1 \text{ mol L}^{-1}$; $\text{pH} = 4$).

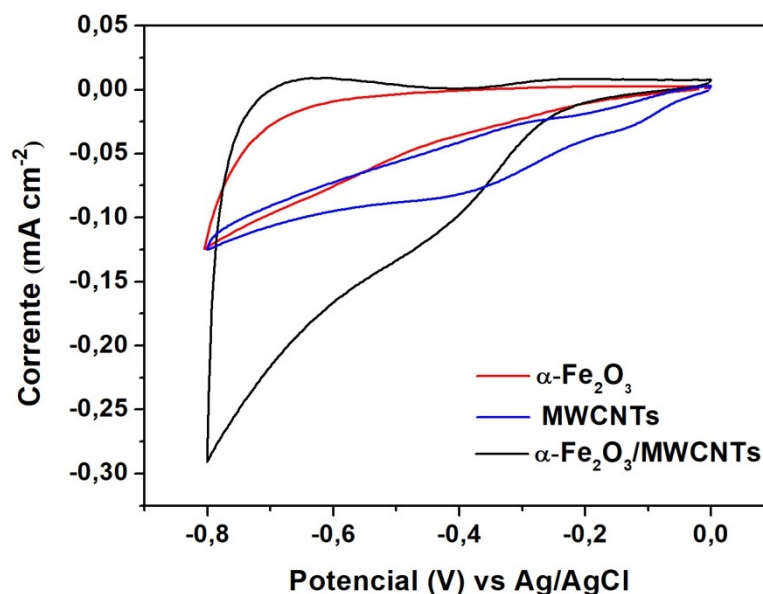


Fonte: A autora (2019).

A partir dos voltamogramas cíclicos obtidos observa-se um comportamento das curvas de VC semelhante para todos os eletrólitos testados. Entretanto, o eletrólito KCl foi o que apresentou maior magnitude de corrente e, sendo assim, fixou-se este eletrólito para realização das demais medidas eletroquímicas.

Com o intuito de se comparar o desempenho eletroquímico do filme nanocompósito de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{MWCNTs}$, as medidas eletroquímicas também foram realizadas para os filmes de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ e MWCNTs puros. Os voltamogramas cíclicos obtidos para os filmes estudados estão apresentados na Figura 23.

Figura 23. Voltamogramas cíclicos dos filmes de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, MWCNTs e $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{MWCNTs}$.



Fonte: A autora (2019).

Além da magnitude de corrente, o desempenho de materiais supercapacitores também pode ser avaliado por voltametria cíclica a partir do perfil da curva obtida (RAUT, SANKAPAL, 2016). A forma aproximadamente retangular dos voltamogramas sem polarização significativa é vista para os EDCLs e sugere uma excelente reversibilidade e boa taxa de desempenho capacitivo do material. A curva de VC do filme de MWCNT exibe uma forma aproximadamente retangular sugerindo assim um comportamento de EDLC conforme esperado para eletrodos de materiais de carbono (CHENG *et al.*, 2015; FU *et al.*, 2018; SEPHRA *et al.*, 2018).

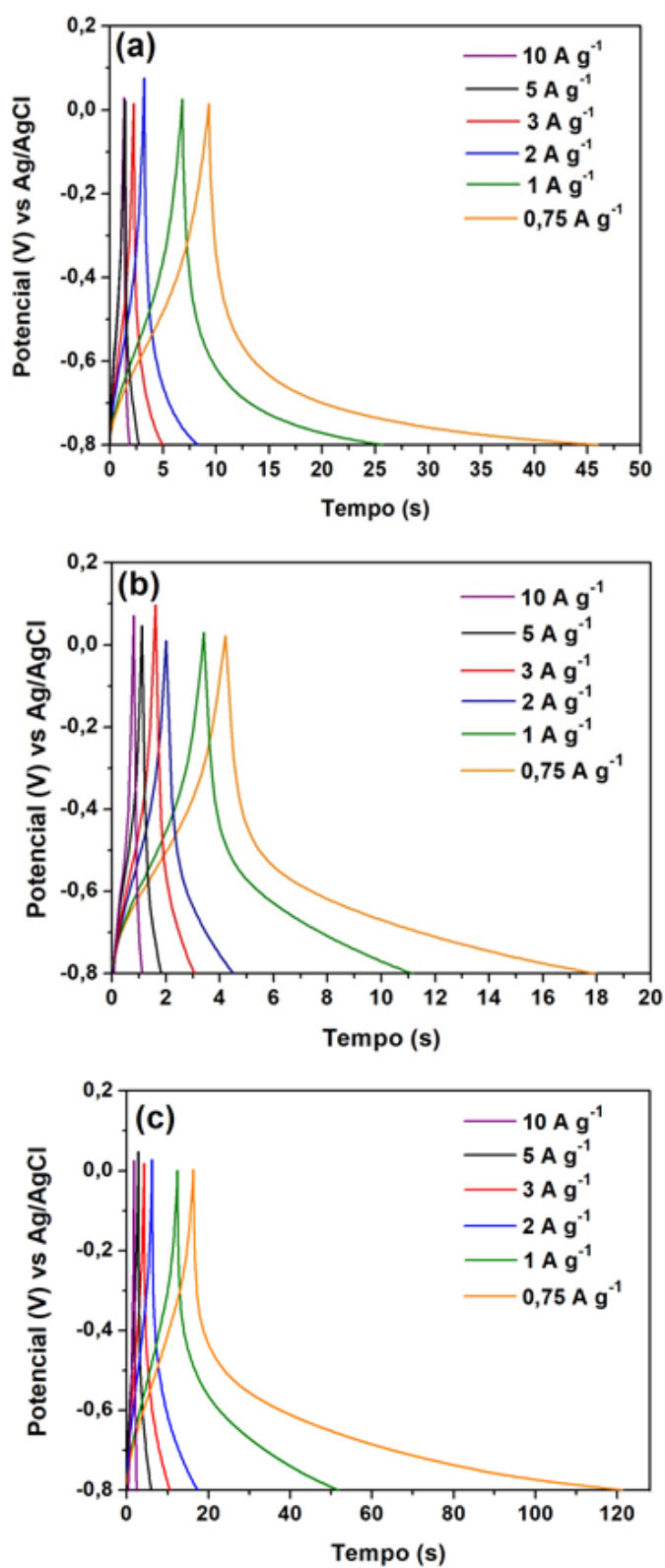
Para o filme nanocompósito, observa-se que o perfil da curva de VC apresenta distorções da forma retangular e se aproxima mais do formato da curva do filme de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. A forma e a natureza das curvas de VC obtidas para os filmes de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ e $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{MWCNTs}$ sugerem que a capacitância de ambos os materiais é principalmente atribuída ao comportamento pseudocapacitivo do $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ que pode surgir a partir do par reversível $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ (CHENG *et al.*, 2015; DONG *et al.*, 2018; FU *et al.*, 2018; MITCHELL *et al.*, 2015).

Além disso, é possível observar a partir dos voltamogramas cíclicos que a magnitude de corrente alcançada, para o filme nanocompósito é maior do que a soma das intensidades de correntes individuais dos filmes de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ e MWCNTs puros sugerindo uma contribuição sinérgica de ambos os materiais resultando em uma melhora do desempenho eletroquímico.

Testes galvanostáticos de carga e descarga também foram realizados a fim de avaliar e comparar o desempenho supercapacitivo do filme nanocompósito com os filmes de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ e MWCNTs puros. As curvas de carga e descarga galvanostática obtidas para os filmes de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, MWCNTs e $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{MWCNTs}$ em diferentes valores de densidades de corrente (0,75; 1; 2; 3; 5 e 10 A g^{-1}) estão apresentadas na Figura 24.

De acordo com os resultados obtidos, observa-se que o tempo de carga e descarga foi notavelmente superior para o filme nanocompósito em comparação aos filmes de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ e MWCNTs puros. Esse comportamento pode ser atribuído ao sinergismo positivo entre as nanopartículas de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ e os MWCNTs o que resulta em um armazenamento de carga mais eficiente (SARAF, NATARAJAN, MOBIN, 2017).

Figura 24. Curvas galvanostáticas de carga e descarga para os filmes de (a) $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (b) MWCNTs e (c) $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{MWCNTs}$ em diferentes densidades de corrente.



Fonte: A autora (2019).

A partir das curvas galvanostáticas de carga e descarga é possível calcular os valores de capacitância específica, densidade de energia e densidade de potência a partir das Equações 7, 8 e 9, respectivamente.

$$C_{\text{esp}} = \frac{I \times T_d}{\Delta V \times m} \quad (7)$$

$$E = \frac{0,5 \times C_{\text{esp}} \times (V_{\text{max}}^2 - V_{\text{min}}^2)}{3,6} \quad (8)$$

$$P = \frac{E \times 3600}{T_d} \quad (9)$$

onde C_{esp} (F g^{-1}) é a capacitância específica, I (A) é a corrente de carga e descarga, ΔV (V) é a janela de potencial, m (g) é a massa do filme, t (s) é o tempo de descarga, E (W h kg^{-1}) é a densidade de energia V_{max} é o potencial máximo, V_{min} é o potencial mínimo, e P (W kg^{-1}) é a densidade de potência (RAUT, SANKAPAL, 2016). A capacitância específica diz respeito à carga armazenada em um dispositivo normalizada pela massa do material e pela diferença de potencial aplicada. Dessa forma, a capacitância específica é uma das propriedades utilizadas para avaliar o desempenho supercapacitivo de determinado material. Além disso, como os dispositivos de armazenamento de energia elétrica são classificados quanto à densidade de energia e densidade de potência de acordo com o gráfico de Ragone (Figura 5), a determinação destes parâmetros permite distinguir o material estudado dentro das classes de dispositivos de armazenamento energético.

Os valores de capacitância específica, densidade de energia e densidade de potência nas diferentes densidades de corrente analisadas foram calculados a partir do tempo de descarga do 3º ciclo da curva galvanostática de carga e descarga para os filmes de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, MWCNTs e $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{MWCNTs}$ e estão apresentados nas Tabelas 6, 7 e 8, respectivamente.

Tabela 6. Valores de capacitância específica, densidade de energia e densidade de potência para o filme de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ em diferentes densidades de corrente.

Densidade de corrente (A g ⁻¹)	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$		
	Capacitância específica (F g ⁻¹)	Densidade de energia (W h kg ⁻¹)	Densidade de potência (W kg ⁻¹)
0,75	34,31	3,05	300
1	23,50	2,09	400
2	12,50	1,11	800
3	10,13	0,90	1200
5	8,13	0,72	2000
10	6,25	0,56	4000

Fonte: A autora (2019).

Tabela 7. Valores de capacitância específica, densidade de energia e densidade de potência para o filme de MWCNTs em diferentes densidades de corrente.

Densidade de corrente (A g ⁻¹)	MWCNTs		
	Capacitância específica (F g ⁻¹)	Densidade de energia (W h kg ⁻¹)	Densidade de potência (W kg ⁻¹)
0,75	12,84	1,14	300
1	9,63	0,86	400
2	6,00	0,53	800
3	5,25	0,47	1200
5	4,38	0,39	2000
10	2,50	0,22	4000

Fonte: A autora (2019).

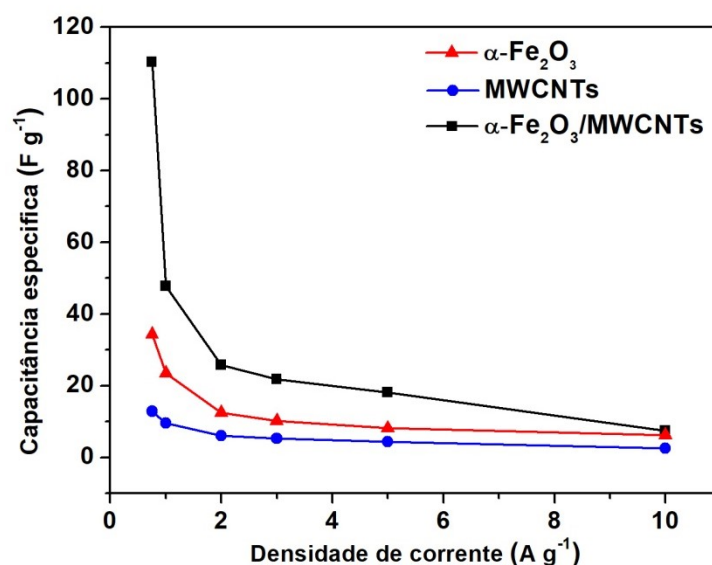
Tabela 8. Valores de capacitância específica, densidade de energia e densidade de potência para o filme do nanocompósito de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{MWCNTs}$ em diferentes densidades de corrente.

Densidade de corrente (A g ⁻¹)	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{MWCNTs}$		
	Capacitância específica (F g ⁻¹)	Densidade de energia (W h kg ⁻¹)	Densidade de potência (W kg ⁻¹)
0,75	110,34	9,81	300
1	47,75	4,24	400
2	25,75	2,29	800
3	21,75	1,93	1200
5	18,13	1,61	2000
10	7,50	0,67	4000

Fonte: A autora (2019).

Na Figura 25 são apresentados os valores de capacitância específica em função das diferentes densidades de corrente estudadas para os filmes de α -Fe₂O₃, MWCNTs e α -Fe₂O₃/MWCNTs de acordo com os resultados apresentados anteriormente.

Figura 25. Valores de capacitância específica obtidos para os filmes de α -Fe₂O₃, MWCNT e α -Fe₂O₃/MWCNTs em diferentes densidades de correntes.



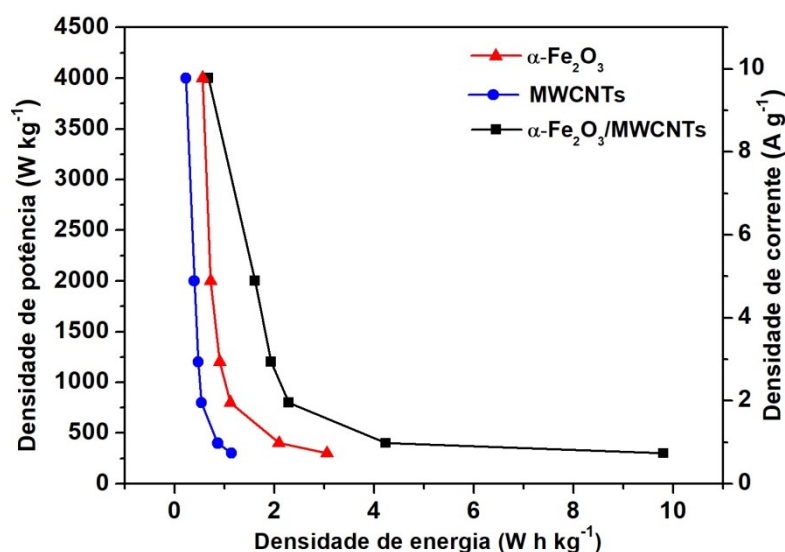
Fonte: A autora (2019).

De acordo com os resultados apresentados, os valores de capacitância específica para todos os materiais aumentam conforme o decréscimo da densidade de corrente, o que seria esperado. Em densidades de correntes menores, a difusão dos íons do eletrólito é mais eficiente, pois estes podem ganhar acesso a uma maior área da superfície do eletrodo e, portanto, uma capacitância mais alta pode ser obtida. Com o aumento da densidade de corrente, a interação efetiva entre os íons e o eletrodo é reduzida resultando em uma diminuição da capacitância específica (LEE *et al.*, 2012; MITCHELL *et al.*, 2015). Observa-se também que os valores de capacitâncias específicas calculados para o nanocompósito α -Fe₂O₃/MWCNTs são muito superiores aos valores obtidos para os filmes de α -Fe₂O₃ e MWCNTs puros. A capacitância específica máxima obtida para o filme nanocompósito α -Fe₂O₃/MWCNTs foi de 110,34 F g⁻¹ na densidade de corrente de 0,75 A g⁻¹. Já para os filmes de α -Fe₂O₃ e MWCNTs puros os valores de capacitância específica obtidos nessa mesma densidade corrente foram de 34,31 F g⁻¹ e 12,84 F g⁻¹, respectivamente. A capacitância específica do filme nanocompósito de α -Fe₂O₃/MWCNTs (21,75 F g⁻¹) é cerca de 2 vezes

maior que a capacitância específica de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ($10,13 \text{ F g}^{-1}$) e cerca de 4 vezes maior do que o valor calculado para MWCNTs ($5,25 \text{ F g}^{-1}$) na densidade da corrente de 3 A g^{-1} . Os valores superiores de capacitância específica para o filme nanocompósito de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{MWCNTs}$ está associada à combinação da capacitância de dupla camada elétrica da rede de MWCNT com a pseudocapacitância de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (CHENG *et al.*, 2015; XU *et al.*, 2016). A incorporação dos MWCNTs como matriz condutora resulta em valores de capacitância específica consideravelmente elevados devido ao processo de transferência de carga ser mais eficiente (LEE *et al.*, 2012).

A partir dos valores de densidade de energia e densidade de potência calculados nas diferentes densidades de corrente para os filmes de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, MWCNTs e $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{MWCNTs}$ foi possível plotar o gráfico de Ragone que demonstra a correlação entre densidade de energia e densidade de potência para os três materiais conforme apresentado na Figura 26.

Figura 26. Gráfico de Ragone dos filmes de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, MWCNT e $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{MWCNTs}$.



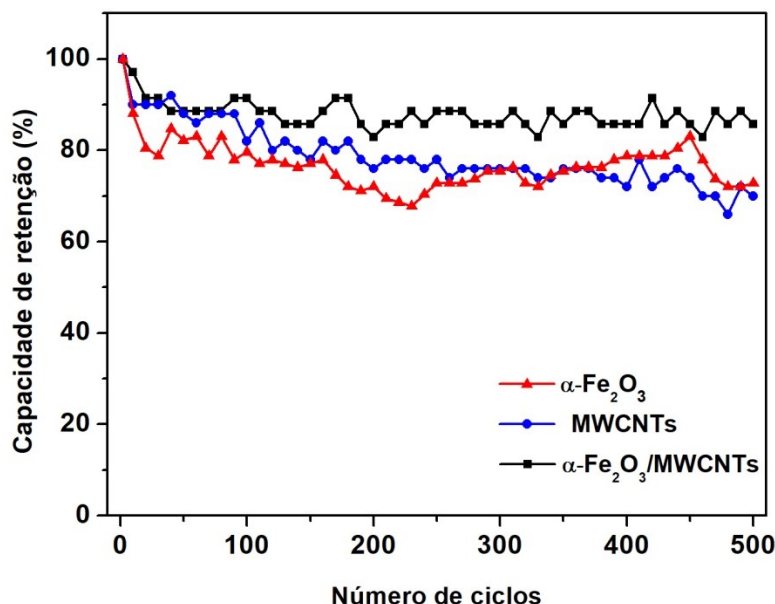
Fonte: A autora (2019).

De acordo com os resultados obtidos, observa-se que na densidade de corrente de $0,75 \text{ A g}^{-1}$, a densidade de energia é máxima para o filme nanocompósito de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{MWCNTs}$ correspondendo a $9,81 \text{ W h kg}^{-1}$ a uma potência de densidade de 300 W kg^{-1} . Essa densidade de energia é superior em comparação com os filmes de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ($3,05 \text{ W h kg}^{-1}$) e MWCNTs ($1,14 \text{ W h kg}^{-1}$) puros para a mesma densidade de potência. Observa-se que, com o aumento da densidade de potência para 4000 W kg^{-1} , a densidade de energia para o filme de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{MWCNTs}$ foi mantida em $0,67 \text{ W h kg}^{-1}$, enquanto que os valores obtidos para os

filmes $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ e MWCNTs foram 0,56 e 0,22 W h kg⁻¹, respectivamente. Estes resultados evidenciam que o filme nanocompósito apresenta um melhor desempenho em comparação aos filmes puros de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ e MWCNTs. Pode-se observar também que a densidade de energia diminuiu e a densidade de potência aumentou de acordo com o aumento da densidade de corrente de 0,75 A g⁻¹ para 10 A g⁻¹. O declínio da densidade de energia em altas densidades de corrente pode estar associado a partes da superfície do eletrodo inacessíveis (RAMLI *et al.*, 2018). A correlação entre a densidade de energia e a densidade de potência obtida para o filme de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{MWCNTs}$ está dentro da faixa esperada para dispositivos supercapacitores de acordo com a Figura 5.

Outro parâmetro importante para avaliar o desempenho de dispositivos supercapacitores para aplicações práticas é uma estabilidade cíclica que pode ser obtida a partir de experimentos galvanostáticos contínuos de carga e descarga. A capacidade de retenção de capacidade *versus* o número de ciclos dos filmes $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, MWCNTs e $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{MWCNTs}$ realizados na densidade de corrente de 0,75 A g⁻¹ para 500 ciclos no intervalo de potencial variando de -0,8 a 0 V é apresentada na Figura 27.

Figura 27. Capacidade de retenção *versus* número de ciclos para os filmes de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, MWCNTs e $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{MWCNTs}$.



Fonte: A autora (2019).

Os resultados obtidos revelam que a capacidade de retenção nos primeiros 50 ciclos para o filme de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ caiu mais rapidamente (cerca de 18%) em comparação com os filmes

MWCNTs e α -Fe₂O₃/MWCNTs (ambos com cerca de 12%). O filme nanocompósito α -Fe₂O₃/MWCNTs exibiu estabilidade cíclica superior após 500 ciclos. Observa-se que a capacidade de retenção é mantida em torno de 86% ao final dos 500 ciclos enquanto que as capacidades de retenção para os filmes puros de α -Fe₂O₃ e MWCNT foram de 73% e 70%, respectivamente. A excelente estabilidade do filme nanocompósito α -Fe₂O₃/MWCNTs pode ser atribuída à melhoria das propriedades elétricas e estabilidade mecânica do eletrodo promovida pela interação entre os nanotubos de carbono e as nanopartículas de α -Fe₂O₃ (RAUT, SANKAPAL, 2016).

Baseado no desempenho eletroquímico apresentado pelo filme nanocompósito de α -Fe₂O₃/MWCNTs em termos dos elevados valores de capacitância específica, da relação entre densidade de energia e densidade de potência e da sua excelente estabilidade cíclica, pode-se afirmar que este material é bastante promissor para ser aplicado como supercapacitores.

5 CONCLUSÕES

Neste trabalho foram obtidas nanoestruturas de óxido de ferro (α -Fe₂O₃) com sucesso utilizando o método hidrotérmico de micro-ondas à baixa temperatura e curtos tempos de reação, variando-se das condições experimentais como o tempo de síntese e o pH da solução precursora. Além disso, o método interfacial mostrou-se eficiente na preparação do filme nanocompósito de α -Fe₂O₃ e MWCNTs.

Os resultados de DRX indicaram que todas as amostras obtidas pelo método HM apresentaram picos de difração que podem ser indexados à estrutura romboédrica da fase α -Fe₂O₃. As amostras sintetizadas em pH = 9 apresentam a fase secundária referente ao α -FeOOH e exibiram maior grau de cristalinidade indicando maior grau de ordenamento estrutural a longo alcance em comparação com as amostras sintetizadas em pH = 2. De maneira geral, observou-se que o aumento do tempo de síntese proporcionou também o aumento do grau de cristalinidade das amostras. O nanocompósito de α -Fe₂O₃/MWCNTs apresentou todos os picos de difração da fase α -Fe₂O₃ e um pico alargado característico do MWCNTs.

Pela análise dos espectros Raman foi possível observar que todas as amostras apresentaram os modos vibracionais que caracterizam a hematita. As amostras sintetizadas em pH = 9 apresentaram um maior grau de ordenamento estrutural a curto alcance evidenciado pelos menores valores FWHM calculados a partir dos modos Raman A_{1g} e E_{1g}. O filme nanocompósito de α -Fe₂O₃/MWCNTs apresentou tanto as bandas características da hematita como dos nanotubos de carbono.

Os espectros de absorção na região do UV-Vis apresentaram as bandas esperadas para as transições dos íons Fe^{3+} para todas as amostras sintetizadas pelo método HM e os valores de *band gap* obtidos a partir dos espectros estão de acordo ao valor reportado na literatura.

As imagens MEV evidenciaram que a morfologia e o tamanho das nanopartículas de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ são dependentes dos parâmetros experimentais utilizados. Para as amostras sintetizadas em $\text{pH} = 9$ observou-se partículas mais homogêneas e uniformes, tamanhos maiores e com morfologia hexagonal. As amostras sintetizadas em $\text{pH} = 2$ apresentaram partículas aglomeradas com tamanhos menores. O aumento do tempo de reação para ambas as rotas de síntese I e II levou à formação de partículas mais definidas e com tamanhos uniformes. As imagens de MEV obtidas para o filme nanocompósito confirmam a interação dos MWCNTs com as nanopartículas de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

O desempenho eletroquímico do filme nanocompósito de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{MWCNTs}$ foi avaliado e comparado com o desempenho dos filmes de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ e MWCNTs puros. O perfil do voltamograma cíclico do filme nanocompósito sugere um comportamento predominantemente pseudocapacitivo e, além disso, foram observadas intensidades de correntes superiores aos filmes de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ e MWCNTs puros. A partir dos testes de carga e descarga galvonostática realizados para o filme de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{MWCNTs}$ foram observados valores de densidade energética e densidade de potência dentro da faixa esperada para um supercapacitor. O filme nanocompósito apresentou um desempenho supercapacitivo superior em termos de capacitância específica, densidade de potência e densidade energia em comparação com os filmes de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ e MWCNTs puros evidenciando um efeito sinérgico entre os materiais. Os resultados obtidos, dessa forma, indicaram que o filme de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{MWCNTs}$ apresenta um desempenho eletroquímico promissor para aplicação em dispositivos supercapacitores.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABDUL RASHID, N. M.; HAW, C.; CHIU, W.; KHANIS, N. H.; ROHAIZAD, A.; KHIEW, P.; ABDUL RAHMAN, S. Structural- and optical-properties analysis of single crystalline hematite (α -Fe₂O₃) nanocubes prepared by one-pot hydrothermal approach. **CrystEngComm**, v. 18, n. 25, p. 4720–4732, 2016. doi:10.1039/c6ce00573j

ADINAVEEN, T.; JUDITH VIJAYA, J.; JOHN KENNEDY, L. Studies on the structural, morphological, optical, and magnetic properties of α -Fe₂O₃ nanostructures by a simple one-step low temperature reflux condensing method. **Journal of Superconductivity and Novel Magnetism**, v. 27, n. 7, p. 1721–1727, 2014. doi:10.1007/s10948-014-2497-0

AHMMAD, B.; LEONARD, K.; SHARIFUL ISLAM, M.; KURAWAKI, J.; MURUGANANDHAM, M.; OHKUBO, T.; KURODA, Y. Green synthesis of mesoporous hematite (α -Fe₂O₃) nanoparticles and their photocatalytic activity. **Advanced Powder Technology**, v. 24, n. 1, p. 160–167, 2013. doi:10.1016/j.appt.2012.04.005

ARICÒ, A. S.; BRUCE, P.; SCROSATI, B.; TARASCON, J.-M.; SCHALKWIJK, W. VAN. Nanostructured materials for advanced energy conversion and storage devices. **Nature Materials**, v. 4, p. 366–377, 2005. doi:10.1142/9789814317665_0022

BACHTOLD, A.; HADLEY, P.; NAKANISHI, T.; DEKKER, C. Logic circuits with carbon nanotube transistors. **Science**, v. 294, n. 5545, p. 1317–1320, 2001. doi:10.1126/science.1065824

BANDAL, H. A.; JADHAV, A. R.; CHAUGULE, A. A.; CHUNG, W. J.; KIM, H. Fe₂O₃ hollow nanorods/CNT composites as an efficient electrocatalyst for oxygen evolution reaction. **Electrochimica Acta**, v. 222, p. 1316–1325, 2016. doi:10.1016/j.electacta.2016.11.107

BAYAZIT, M. K.; CAO, E.; GAVRIILIDIS, A.; TANG, J. A microwave promoted continuous flow approach to self-assembled hierarchical hematite superstructures. **Green Chemistry**, v. 18, n. 10, p. 3057–3065, 2016. doi:10.1039/c5gc02245b

CAO, S. W.; ZHU, Y. J. Iron oxide hollow spheres: Microwave-hydrothermal ionic liquid preparation, formation mechanism, crystal phase and morphology control and properties. **Acta Materialia**, v. 57, n. 7, p. 2154–2165, 2009. doi:10.1016/j.actamat.2009.01.009

CHATTERJEE, A.; DEOPURA, B. L. Carbon nanotubes and nanofibre: An overview. **Fibers and Polymers**, v. 3, n. 4, p. 134–139, 2002. doi:10.1007/BF02912657

CHAUDHARI, N. K.; CHAN KIM, H.; SON, D.; YU, J.-S. Easy synthesis and characterization of single-crystalline hexagonal prism-shaped hematite α -Fe₂O₃ in aqueous media. **CrystEngComm**, v. 11, n. 11, p. 2264, 19 out. 2009. doi:10.1039/b910569g

CHEN, B.; EVANS, J. R. G.; GREENWELL, H. C.; BOULET, P.; COVENEY, P. V.; BOWDEN, A. A.; WHITING, A. A critical appraisal of polymer–clay nanocomposites. **Chemical Society Reviews**, v. 37, n. 3, p. 568–594, 2008. doi:10.1039/b702653f

CHEN, K.; DONG NOH, Y.; HUANG, W.; MA, J.; KOMARNENI, S.; XUE, D. Microwave-hydrothermal synthesis of Fe-based materials for lithium-ion batteries and supercapacitors. **Ceramics International**, v. 40, n. 2, p. 2877–2884, 2014. doi:10.1016/j.ceramint.2013.10.024

CHEN, X.; PAUL, R.; DAI, L. Carbon-based supercapacitors for efficient energy storage. **National Science Review**, v. 4, n. 3, p. 453–489, 2017. doi:10.1093/nsr/nwx009

CHENG, X.; GUI, X.; LIN, Z.; ZHENG, Y.; LIU, M.; ZHAN, R.; ZHU, Y.; TANG, Z. Three-dimensional α -Fe₂O₃/carbon nanotube sponges as flexible supercapacitor electrodes. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 3, n. 42, p. 20927–20934, 2015. doi:10.1039/c5ta03635f

CONCEIÇÃO, O. L. A.; GARCIA, L. M. P.; LOVISA, L. X.; TORRES, M. M.; SOARES, J. M.; BOMIO, M. R. D.; MOTTA, F. V.; PASKOCIMAS, C. A. Influence of reaction temperature, proportions of iron, cobalt and KOH on the CoFe₂O₄ synthesis by hydrothermal method assisted by microwave heating. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 28, n. 19, p. 14402–14416, 2017. doi:10.1007/s10854-017-7301-z

CUONG, N. D.; HOA, T. T.; KHIEU, D. Q.; HOA, N. D.; HIEU, N. VAN. Gas sensor based on nanoporous hematite nanoparticles: Effect of synthesis pathways on morphology and gas sensing properties. **Current Applied Physics**, v. 12, n. 5, p. 1355–1360, 2012. doi:10.1016/j.cap.2012.03.026

DAI, H. Carbon nanotubes: Synthesis, integration, and properties. **Accounts of Chemical Research**, v. 35, n. 12, p. 1035–1044, 2002. doi:10.1021/ar0101640

DONG, Y.; XING, L.; CHEN, K.; WU, X. Porous α -Fe₂O₃@C Nanowire Arrays as Flexible Supercapacitors Electrode Materials with Excellent Electrochemical Performances. **Nanomaterials**, v. 8, n. 7, p. 1–10, 2018. doi:10.3390/nano8070487

FAN, J.; SHI, Z.; GE, Y.; WANG, J.; WANG, Y.; YIN, J. Gum arabic assisted exfoliation and fabrication of Ag-graphene-based hybrids. **Journal of Materials Chemistry**, v. 22, n. 27, p. 13764–13772, 2012. doi:10.1039/c2jm31437a

FAN, Z.; WEN, X.; YANG, S.; LU, J. G. Controlled p- and n-type doping of Fe₂O₃ nanobelt field effect transistors. **Applied Physics Letters**, v. 87, n. 1, p. 1–3, 2005. doi:10.1063/1.1977203

FARAHMANDJOU, M.; SOFLAEE, F. Synthesis and Characterization of α -Fe₂O₃ Nanoparticles by Simple Co- Precipitation Method. **Phys. Chem. Res**, v. 3, n. 3, p. 191–196, 2015. doi:10.22036/pcr.2015.9193

FARAJI, S.; ANI, F. N. Microwave-assisted synthesis of metal oxide/hydroxide composite electrodes for high power supercapacitors - A review. **Journal of Power Sources**, v. 263, p. 338–360, 2014. doi:10.1016/j.jpowsour.2014.03.144

FARIA, D. L. A. DE; VENÂNCIO SILVA, S.; OLIVEIRA, M. T. DE. Raman microspectroscopy of some iron oxides and oxyhydroxides. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 28, n. 11, p. 873–878, 1 nov. 1997. doi:10.1002/(SICI)1097-4555(199711)28:11<873::AID-JRS177>3.0.CO;2-B

FERREIRA, H. S.; RANGEL, M. C. Nanotecnologia: Aspectos Gerais E Potencial De Aplicação Em Catálise. **Química Nova**, v. 32, n. 7, p. 1860–1870, 2009. doi:10.1038/415726a

FU, W.; ZHAO, E.; REN, X.; MAGASINSKI, A.; YUSHIN, G. Hierarchical Fabric Decorated with Carbon Nanowire/Metal Oxide Nanocomposites for 1.6 V Wearable Aqueous Supercapacitors. **Advanced Energy Materials**, v. 8, n. 18, p. 1703454, 2018. doi:10.1002/aenm.201703454

GUO, Y.; CLARK, S. J.; ROBERTSON, J. Electronic and magnetic properties of Ti_2O_3 , Cr_2O_3 , and Fe_2O_3 calculated by the screened exchange hybrid density functional. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 24, n. 32, p. 1–8, 2012. doi:10.1088/0953-8984/24/32/325504

GUPTA, D.; CHOUDHARY, B. P.; SINGH, N. B.; GAJBHIYE, N. S. Carbon nanotubes: an overview. **Emerging Materials Research**, v. 2, n. 6, p. 299–337, 2013. doi:10.1680/emr.12.00043

HALLIDAY D.; RESNICK R.; WALKER J. **Fundamentos de Física: Eletromagnetismo**. 9ª ed., vol. 3, Editora LTC, 2012.

HALPER, M. S.; ELLENBOGEN, J. C. Supercapacitors: A Brief Overview. **MITRE Nanosystems Group**, 2006.

HANEDAR, Y.; DEMIR, U.; OZNULUER, T. Electrochemical synthesis and photoelectrochemical properties of grass-like nanostructured $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ photoanodes for use in solar water oxidation. **Superlattices and Microstructures**, v. 98, p. 371–378, 2016. doi:10.1016/j.spmi.2016.08.041

HÁRI, J. A.; PUKÁNSZKY, B. A. Nanocomposites: Preparation, Structure, and Properties. **Applied Plastics Engineering Handbook**, p. 109–142, 2011. doi:10.1016/B978-1-4377-3514-7.10008-X

HOUSECROFT, C. E.; SHARPE, A. G. **Química inorgânica**. 4^a ed., vol. 1, pp. 167. Rio de Janeiro: LTC, 2013.

HU, X.; YU, J. C. Continuous aspect-ratio tuning and fine shape control of monodisperse α -Fe₂O₃ nanocrystals by a programmed microwave-hydrothermal method. **Advanced Functional Materials**, v. 18, n. 6, p. 880–887, 2008. doi:10.1002/adfm.200700671

HU, X.; YU, J. C.; GONG, J.; LI, Q.; LI, G. α -Fe₂O₃ nanorings prepared by a microwave-assisted hydrothermal process and their sensing properties. **Advanced Materials**, v. 19, n. 17, p. 2324–2329, 2007. doi:10.1002/adma.200602176

IJJIMA, S. Helical microtubules of graphitic carbon. **Nature**, v. 354, p. 56–58, 1991. doi:10.1038/350055a0

JO, H.; PARK, Y.; KIM, S. E.; LEE, H. Exploring the intellectual structure of nanoscience and nanotechnology: journal citation network analysis. **Journal of Nanoparticle Research**, v. 18, n. 6, p. 1–21, 2016. doi:10.1007/s11051-016-3473-3

JOSÉ, N. M.; PRADO, L. A. S. D. A. Materiais híbridos orgânico-inorgânicos: Preparação e algumas aplicações. **Química Nova**, v. 28, n. 2, p. 281–288, 2005.

KAEMPGEN, M.; CHAN, C. K.; MA, J.; CUI, Y.; GRUNER, G. Printable thin film supercapacitors using single-walled carbon nanotubes. **Nano Letters**, v. 9, n. 5, p. 1872–1876, 2009. doi:10.1021/nl8038579

KATSUKI, H.; KOMARNENI, S. Microwave-Hydrothermal Synthesis of Monodispersed Nanophase α -Fe₂O₃. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 84, n. 10, p. 2313–2317, 2010. doi:10.1111/j.1151-2916.2001.tb01007.x

KHABAZIAN, S.; SANJABI, S. The effect of multi-walled carbon nanotube pretreatments on the electrodeposition of Ni-MWCNTs coatings. **Applied Surface Science**, v. 257, n. 13, p. 5850–5856, 2011. doi:10.1016/j.apsusc.2011.01.118

KIJIMA, N.; YOSHINAGA, M.; AWAKA, J.; AKIMOTO, J. Microwave synthesis, characterization, and electrochemical properties of α -Fe₂O₃ nanoparticles. **Solid State Ionics**, v. 192, n. 1, p. 293–297, 2011. doi:10.1016/j.ssi.2010.07.012

KÖTZ, R.; CARLEN, M. Principles and applications of electrochemical capacitors. **Electrochimica Acta**, v. 45, n. 15–16, p. 2483–2498, 2000. doi:10.1016/S0013-4686(00)00354-6

KROTO, H. W.; HEATH, J. R.; O'BRIEN, S. C.; CURL, R. F.; SMALLEY, R. E. C60: Buckminsterfullerene. **Nature**, v. 318, n. 6042, p. 162–163, 1985. doi:10.1038/318162a0

KUBELKA, P., MUNK-AUSSIG, F. "Ein Beitrag zur Optik der Farban striche" Zeit. Fur. **Tech. Physik**. Vol. 12, p. 593-601, 1931.

LANDI, B. J.; GANTER, M. J.; CRESS, C. D.; DILEO, R. A.; RAFFAELLE, R. P. Carbon nanotubes for lithium ion batteries. **Energy and Environmental Science**, v. 2, n. 6, p. 638–654, 2009. doi:10.1039/b904116h

LEE, J. D. **Química inorgânica não tão concisa**. Tradução da 5ª ed. inglesa. Editora Edgard Blücher Ltda, 1999.

LEE, K. K.; DENG, S.; FAN, H. M.; MHAISALKAR, S.; TAN, H. R.; TOK, E. S.; LOH, K. P.; CHIN, W. S.; SOW, C. H. α -Fe₂O₃ nanotubes-reduced graphene oxide composites as synergistic electrochemical capacitor materials. **Nanoscale**, v. 4, n. 9, p. 2958–2961, 2012. doi:10.1039/c2nr11902a

LEE, Y.-C.; CHUEH, Y.-L.; HSIEH, C.-H.; CHANG, M.-T.; CHOU, L.-J.; WANG, Z. L.; LAN, Y.-W.; CHEN, C.-D.; KURATA, H.; ISODA, S. p-Type α -Fe₂O₃ Nanowires and their n-Type Transition in a Reductive Ambient. **Small**, v. 3, n. 8, p. 1356–1361, 2007. doi:10.1002/sml.200700004

LI, G.; LIAO, J. M.; HU, G. Q.; MA, N. Z.; WU, P. J. Study of carbon nanotube modified biosensor for monitoring total cholesterol in blood. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 20, n. 10, p. 2140–2144, 2005. doi:10.1016/j.bios.2004.09.005

LI, L.; LIU, C.; QIU, Y.; MITSUZAK, N.; CHEN, Z. The influence of the hydrothermal temperature and time on morphology and photoelectrochemical response of α -Fe₂O₃ photoanode. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 696, p. 980–987, 2017. doi:10.1016/j.jallcom.2016.12.101

LI, M.; HE, H. Study on electrochemical performance of multi-wall carbon nanotubes coated by iron oxide nanoparticles as advanced electrode materials for supercapacitors. **Vacuum**, v. 143, p. 371–379, 2017. doi:10.1016/j.vacuum.2017.06.026

LI, S.; NECHACHE, R.; DAVALOS, I. A. V.; GOUPIL, G.; NIKOLOVA, L.; NICKLAUS, M.; LAVERDIERE, J.; RUEDIGER, A.; ROSEI, F. Ultrafast microwave hydrothermal synthesis of BiFeO₃ nanoplates. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 96, n. 10, p. 3155–3162, 2013. doi:10.1111/jace.12473

LI, Y.; KANG, L.; BAI, G.; LI, P.; DENG, J.; LIU, X.; YANG, Y.; GAO, F.; LIANG, W. Solvothermal synthesis of Fe₂O₃ loaded activated carbon as electrode materials for high-performance electrochemical capacitors. **Electrochimica Acta**, v. 134, p. 67–75, 2014. doi:10.1016/j.electacta.2014.04.094

LIANG, S.; LI, J.; WANG, F.; QIN, J.; LAI, X.; JIANG, X. Highly sensitive acetone gas sensor based on ultrafine α -Fe₂O₃ nanoparticles. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 238, n. 3, p. 923–927, 2017. doi:10.1016/j.snb.2016.06.144

LU, F.; GU, L.; MEZIANI, M. J.; WANG, K.; LUO, P. G.; VECA, L. M.; CAO, L.; SUN, Y. P. Advances in bioapplications of carbon nanotubes. **Advanced Materials**, v. 21, n. 2, p. 139–152, 2009. doi:10.1002/adma.200801491

MARINHO, J. Z. **Estudo estrutural e morfológico do óxido de zinco preparado pelo método hidrotérmico**. 2013. 80 f. (Dissertação de Mestrado). Instituto de Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2013.

MATHEVULA, L. E.; NOTO, L. L.; MOTHUDI, B. M.; DHLAMINI, M. S. Structural and optical properties of α -Fe₂O₃ nanoparticles, influence by holmium ions. **Physica B: Condensed Matter**, v. 535, p. 258–261, 2018. doi:10.1016/j.physb.2017.07.053

MATTEUCCI, F.; GIANNANTONIO, R.; CALABI, F.; AGOSTIANO, A.; GIGLI, G.; ROSSI, M. Deployment and Exploitation of Nanotechnology Nanomaterials and Nanomedicine. **AIP Conference Proceedings**, v. 1990, n. 020001, p. 1–25, 2018. doi:10.1063/1.5047755

MENG, J. K.; ZHAO, Q. Q.; YE, W. H.; ZHENG, G. P.; ZHENG, X. C.; GUAN, X. X.; LIU, Y. S.; ZHANG, J. M. Facile assembly and electrochemical properties of α -Fe₂O₃@graphene aerogel composites as electrode materials for lithium ion batteries. **Materials Chemistry and Physics**, v. 182, p. 190–199, 2016. doi:10.1016/j.matchemphys.2016.07.023

MENG, Q.; CAI, K.; CHEN, Y.; CHEN, L. Research progress on conducting polymer based supercapacitor electrode materials. **Nano Energy**, v. 36, p. 268–285, 2017. doi:10.1016/j.nanoen.2017.04.040

MITCHELL, E.; SOUZA, F. DE; GUPTA, R. K.; KAHOL, P. K.; KUMAR, D.; DONG, L.; GUPTA, B. K. Probing on the hydrothermally synthesized iron oxide nanoparticles for ultra-capacitor applications. **Powder Technology**, v. 272, p. 295–299, 2015. doi:10.1016/j.powtec.2014.12.021

MONDAL, A. K.; CHEN, S.; SU, D.; KRETSCHMER, K.; LIU, H.; WANG, G. Microwave synthesis of α -Fe₂O₃ nanoparticles and their lithium storage properties: A comparative study. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 648, p. 732–739, 2015. doi:10.1016/j.jallcom.2015.07.060

MORAES, S. B. DE; BOTAN, R.; LONA, L. M. F. Síntese e caracterização de nanocompósitos de poliestireno/hidroxissal lamelar. **Química Nova**, v. 37, n. 1, p. 18–21, 2014. doi:10.1590/S0100-40422014000100004

MUSIC, S.; POPOVIC, S.; MALJKOVIC, M.; DRAGCEVIC, D. Influence of synthesis procedure on the formation and properties of zinc oxide. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 347, n. 3, p. 324–332, 2002.

NI, H.; NI, Y.; ZHOU, Y.; HONG, J. Microwave-hydrothermal synthesis, characterization and properties of rice-like α -Fe₂O₃ nanorods. **Materials Letters**, v. 73, p. 206–208, 2012. doi:10.1016/j.matlet.2012.01.065

NIZAMUDDIN, S.; BALOCH, H. A.; SIDDIQUI, M. T. H.; MUBARAK, N. M.; TUNIO, M. M.; BHUTTO, A. W.; JATOI, A. S.; GRIFFIN, G. J.; SRINIVASAN, M. P. An overview of microwave hydrothermal carbonization and microwave pyrolysis of biomass. **Reviews in Environmental Science and Biotechnology**, v. 17, n. 4, p. 813–837, 2018. doi:10.1007/s11157-018-9476-z

OPUCHOVIC, O.; KAREIVA, A. Historical hematite pigment: Synthesis by an aqueous sol-gel method, characterization and application for the colouration of ceramic glazes. **Ceramics International**, v. 41, n. 3, p. 4504–4513, 2015. doi:10.1016/j.ceramint.2014.11.145

PARHI, P.; KRAMER, J.; MANIVANNAN, V. Microwave initiated hydrothermal synthesis of nano-sized complex fluorides, KMF₃ (K = Zn, Mn, Co, and Fe). **Journal of Materials Science**, v. 43, n. 16, p. 5540–5545, 2008. doi:10.1007/s10853-008-2833-5

PASCHOALINO, M. P.; MARCONE, G. P. S.; JARDIM, W. F. Os nanomateriais e a questão ambiental. **Química Nova**, v. 33, n. 2, p. 421–430, 2010. doi:10.1590/S0100-40422010000200033

PENKI, T. R.; SHIVAKUMARA, S.; MINAKSHI, M.; MUNICHANDRAIAH, N. Porous Flower-like α -Fe₂O₃ Nanostructure: A High Performance Anode Material for Lithium-ion Batteries. **Electrochimica Acta**, v. 167, p. 330–339, 2015. doi:10.1016/j.electacta.2015.03.146

PEROVIC, M.; KUSIGERSKI, V.; MRAKOVIC, A.; SPASOJEVIC, V.; BLANUSA, J.; NIKOLIC, V.; SCHNEEWEISS, O.; DAVID, B.; PIZÚROVÁ, N. The glassy behaviour of poorly crystalline Fe₂O₃ nanorods obtained by thermal decomposition of ferrous oxalate. **Nanotechnology**, v. 26, n. 11, p. 1–10, 2015. doi:10.1088/0957-4484/26/11/115705

POURFAYAZ, F.; AHMADI-AVVAL, P.; HAJI TARVERDI, M. S.; MALEKI, A.; AHMADI, M. H. A study of effects of different surface modifications of MWCNTs on their adsorption capacity of benzene and toluene. **Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering**, v. 36, n. 6, p. 107–114, 2017.

QI, C.; ZHU, Y. J.; LU, B. Q.; ZHAO, X. Y.; ZHAO, J.; CHEN, F.; WU, J. Hydroxyapatite hierarchically nanostructured porous hollow microspheres: Rapid, sustainable microwave-hydrothermal synthesis by using creatine phosphate as an organic phosphorus source and application in drug delivery and protein adsorption. **Chemistry - A European Journal**, v. 19, n. 17, p. 5332–5341, 2013. doi:10.1002/chem.201203886

QIANG, Z.; MA, S. Y.; JIAO, H. Y.; JIN, W. X.; WANG, T. T.; JIANG, X. H.; ZHANG, Z. Y. Solvothermal synthesis of 3D leaf-like α -Fe₂O₃ and its gas-sensing properties research. **Materials Letters**, v. 181, p. 29–33, 2016. doi:10.1016/j.matlet.2016.06.004

QIU, G.; HUANG, H.; GENUINO, H.; OPEMBE, N.; STAFFORD, L.; DHARMARATHNA, S.; SUIB, S. L. Microwave-assisted hydrothermal synthesis of nanosized α -Fe₂O₃ for catalysts and adsorbents. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 115, n. 40, p. 19626–19631, 2011. doi:10.1021/jp2067217

RAMLI, N. I. T.; RASHID, S. A.; MAMAT, M. S.; SULAIMAN, Y.; KRISHNAN, S. Incorporation of iron oxide into CNT/GNF as a high-performance supercapacitor electrode. **Materials Chemistry and Physics**, v. 212, p. 318–324, 2018. doi:10.1016/j.matchemphys.2018.03.044

RAUT, S. S.; SANKAPAL, B. R. Comparative studies on MWCNTs, Fe₂O₃ and Fe₂O₃/MWCNTs thin films towards supercapacitor application. **New Journal of Chemistry**, v. 40, n. 3, p. 2619–2627, 2016. doi:10.1039/c5nj03628c

REBELLATO, J.; NATILE, M. M.; GLISENTI, A. Influence of the synthesis procedure on the properties and reactivity of nanostructured ceria powders. **Applied Catalysis A: General**, v. 339, n. 2, p. 108–120, 2008. doi:10.1016/j.apcata.2007.12.031

ROCHA, D. P.; SILVA, M. N. T.; CARDOSO, R. M.; CASTRO, S. V. F.; TORMIN, T. F.; RICHTER, E. M.; NOSSOL, E.; MUNOZ, R. A. A. Carbon nanotube/reduced graphene oxide thin-film nanocomposite formed at liquid-liquid interface: Characterization and potential electroanalytical applications. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 269, p. 293–303, 2018. doi:10.1016/j.snb.2018.04.147

ROMEIRO, F. C.; RODRIGUES, M. A.; SILVA, L. A. J.; CATTO, A. C.; SILVA, L. F. DA; LONGO, E.; NOSSOL, E.; LIMA, R. C. rGO-ZnO nanocomposites for high electrocatalytic effect on water oxidation obtained by microwave-hydrothermal method. **Applied Surface Science**, v. 423, p. 743–751, 2017. doi:10.1016/j.apsusc.2017.06.221

ROMEIRO, F. DA COSTA. **Controle das propriedades estruturais, ópticas e eletrocatalíticas de nanocompósitos de óxidos semicondutores obtidos por aquecimento com micro-ondas**. 2018. 137 f. (Tese de Doutorado). Instituto de Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2018.

SALVATIERRA, R. V.; OLIVEIRA, M. M.; ZARBIN, A. J. G. One-Pot Synthesis and Processing of Transparent, Conducting, and Freestanding Carbon Nanotubes/Polyaniline Composite Films. **Chemistry of Materials**, v. 22, n. 18, p. 5222–5234, 28 set. 2010. doi:10.1021/cm1012153

SANSEVERINO, A. M. Microondas em síntese orgânica. **Química Nova**, v. 25, n. 4, p. 660–667, 2002. doi:10.1590/S0100-40422002000400022

SARAF, M.; NATARAJAN, K.; MOBIN, S. M. Microwave assisted fabrication of a nanostructured reduced graphene oxide (rGO)/Fe₂O₃ composite as a promising next generation energy storage material. **RSC Advances**, v. 7, n. 1, p. 309–317, 2017. doi:10.1039/c6ra24766k

SARAVANAKUMAR, B.; JANSI RANI, B.; RAVI, G.; SAKUNTHALA, A.; YUVAKKUMAR, R. Influence of reducing agent concentration on the structure, morphology and ferromagnetic properties of hematite (α -Fe₂O₃) nanoparticles. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 28, n. 11, p. 8093–8100, 2017. doi:10.1007/s10854-017-6515-4

SEPHRA, P. J.; BARANEEDHARAN, P.; SIVAKUMAR, M.; THANGADURAI, T. D.; NEHRU, K. In situ growth of hexagonal-shaped α -Fe₂O₃ nanostructures over few layered graphene by hydrothermal method and their electrochemical performance. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 29, n. 8, p. 6898–6908, 2018. doi:10.1007/s10854-018-8676-1

SERP, P.; CORRIAS, M.; KALCK, P. Carbon nanotubes and nanofibers in catalysis. **Applied Catalysis A: General**, v. 253, n. 2, p. 337–358, 28 out. 2003. doi:10.1016/S0926-860X(03)00549-0

SGOBBA, V.; GULDI, D. M. Carbon nanotubes - Electronic/electrochemical properties and application for nanoelectronics and photonics. **Chemical Society Reviews**, v. 38, n. 1, p. 165–184, 2009. doi:10.1039/b802652c

SILVA, M. F.; PINEDA, E. A. G.; BERGAMASCO, R. Aplicação de óxidos de ferro nanoestruturados como adsorventes e fotocatalisadores na remoção de poluentes de águas residuais. **Química Nova**, v. 38, n. 3, p. 393–398, 2015. doi:10.5935/0100-4042.20140311

SIMON, J.; FLAHAUT, E.; GOLZIO, M. Overview of Carbon Nanotubes for Biomedical Applications. **Materials**, v. 12, n. 4, p. 1–21, 2019. doi:10.3390/ma12040624

SINGH, N. B.; AGARWAL, S. Nanocomposites: an overview. **Emerging Materials Research**, v. 5, n. 1, p. 5–43, 2016. doi:10.1680/jemmr.15.00025

SLOBODIAN, P.; RIHA, P.; LENGALOVA, A.; SVOBODA, P.; SAHA, P. Multi-wall carbon nanotube networks as potential resistive gas sensors for organic vapor detection. **Carbon**, v. 49, n. 7, p. 2499–2507, 2011. doi:10.1016/j.carbon.2011.02.020

SUCHANEK, W. L.; RIMAN, R. E. Hydrothermal Synthesis of Advanced Ceramic Powders. **Advances in Science and Technology**, v. 45, p. 184–193, 2006. doi:10.4028/www.scientific.net/AST.45.184

SUPATTARASAKDA, K.; PETCHAROEN, K.; PERMPOOL, T.; SIRIVAT, A.; LERDWIJITJARUD, W. Control of hematite nanoparticle size and shape by the chemical precipitation method. **Powder Technology**, v. 249, p. 353–359, 2013. doi:10.1016/j.powtec.2013.08.042

TAMIRAT, A. G.; SU, W. N.; DUBALE, A. A.; PAN, C. J.; CHEN, H. M.; AYELE, D. W.; LEE, J. F.; HWANG, B. J. Efficient photoelectrochemical water splitting using three dimensional urchin-like hematite nanostructure modified with reduced graphene oxide. **Journal of Power Sources**, v. 287, p. 119–128, 2015. doi:10.1016/j.jpowsour.2015.04.042

VOLANTI, D. P., CAVALCANTE, L. S., KEYSON, D., LIMA, R. C., MOURA, A. P., MOREIRA, M. L., GODINHO, M., LONGO, E., VARELA, J. A. Materiais nanoestruturados obtidos por síntese hidrotermal assistida por micro-ondas. **Metalurgia & Materiais**, v. 63, p. 352-357, 2007.

VOLDER, M. F. L. DE; TAWFICK, S. H.; BAUGHMAN, R. H.; HART, A. J. Carbon nanotubes: Present and future commercial applications. **Science**, v. 339, n. 6119, p. 535–539, 2013. doi:10.1126/science.1222453

WANG, C.; HUANG, Z. Controlled synthesis of α -Fe₂O₃ nanostructures for efficient photocatalysis. **Materials Letters**, v. 164, p. 194–197, 2016. doi:10.1016/j.matlet.2015.10.152

WANG, S.; ZENG, Q.; YANG, L.; ZHANG, Z.; WANG, Z.; PEI, T.; DING, L.; LIANG, X.; GAO, M.; LI, Y.; PENG, L. M. High-performance carbon nanotube light-emitting diodes with asymmetric contacts. **Nano Letters**, v. 11, n. 1, p. 23–29, 2011. doi:10.1021/nl101513z

WASLY, H. S.; EL-SADEK, M. S. A.; HENINI, M. Influence of reaction time and synthesis temperature on the physical properties of ZnO nanoparticles synthesized by the hydrothermal method. **Applied Physics A: Materials Science and Processing**, v. 124, n. 76, p. 1–12, 2018. doi:10.1007/s00339-017-1482-4

WILDGOOSE, G. G.; BANKS, C. E.; COMPTON, R. G. Metal nanoparticles and related

materials supported on Carbon nanotubes: Methods and applications. **Small**, v. 2, n. 2, p. 182–193, 2006. doi:10.1002/sml.200500324

WU, W.; WU, Z.; YU, T.; JIANG, C.; KIM, W. S. Recent progress on magnetic iron oxide nanoparticles: Synthesis, surface functional strategies and biomedical applications. **Science and Technology of Advanced Materials**, v. 16, n. 2, p. 1–43, 2015. doi:10.1088/1468-6996/16/2/023501

XU, C. H.; SHEN, P. Y.; CHIU, Y. F.; YEH, P. W.; CHEN, C. C.; CHEN, L. C.; HSU, C. C.; CHENG, I. C.; CHEN, J. Z. Atmospheric pressure plasma jet processed nanoporous Fe₂O₃/CNT composites for supercapacitor application. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 676, p. 469–473, 2016. doi:10.1016/j.jallcom.2016.03.185

XU, H. Y.; WANG, Y.; SHI, T. N.; ZHAO, H.; TAN, Q.; ZHAO, B. C.; HE, X. L.; QI, S. Y. Heterogeneous Fenton-like discoloration of methyl orange using Fe₃O₄/MWCNTs as catalyst: combination mechanism and affecting parameters. **Frontiers of Materials Science**, v. 12, n. 1, p. 21–33, 2018. doi:10.1007/s11706-018-0408-1

XU, Y. Y.; ZHAO, D.; ZHANG, X. J.; JIN, W. T.; KASHKAROV, P.; ZHANG, H. Synthesis and characterization of single-crystalline α -Fe₂O₃ nanoleaves. **Physica E: Low-Dimensional Systems and Nanostructures**, v. 41, n. 5, p. 806–811, 2009. doi:10.1016/j.physe.2008.12.015

YADAV, A. A.; DESHMUKH, T. B.; DESHMUKH, R. V.; PATIL, D. D.; CHAVAN, U. J. Electrochemical supercapacitive performance of Hematite α -Fe₂O₃ thin films prepared by spray pyrolysis from non-aqueous medium. **Thin Solid Films**, v. 616, p. 351–358, 2016. doi:10.1016/j.tsf.2016.08.062

YANG, D.; XU, S.; DONG, S.; LIU, J.; GUO, A.; YAN, X.; HOU, F. Facile synthesis of free-standing Fe₂O₃/carbon nanotube composite films as high-performance anodes for lithium-ion batteries. **RSC Advances**, v. 5, n. 129, p. 106298–106306, 2015. doi:10.1039/c5ra21609e

YANG, L.; WANG, S.; ZENG, Q.; ZHANG, Z.; PENG, L. M. Carbon nanotube

photoelectronic and photovoltaic devices and their applications in infrared detection. **Small**, v. 9, n. 8, p. 1225–1236, 2013. doi:10.1002/sml.201203151

YAO, Q.; CHEN, L.; ZHANG, W.; LIUFU, S.; CHEN, X. Enhanced thermoelectric performance of single-walled carbon nanotubes/polyaniline hybrid nanocomposites. **ACS Nano**, v. 4, n. 4, p. 2445–2451, 2010. doi:10.1021/nn1002562

YU, L.; YANG, X.; YE, Y.; WANG, D. Efficient removal of atrazine in water with a $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MWCNTs}$ nanocomposite as a heterogeneous Fenton-like catalyst. **RSC Advances**, v. 5, n. 57, p. 46059–46066, 2015. doi:10.1039/c5ra04249f

ZARBIN, A. J. G. Química De (Nano)Materiais. **Química Nova**, v. 30, n. 6, p. 1469–1479, 2007. doi: 10.1590/S0100-40422007000600016

ZAWADZKI, M. Synthesis of nanosized and microporous zinc aluminate spinel by microwave assisted hydrothermal method (microwave-hydrothermal synthesis of ZnAl_2O_4). **Solid State Sciences**, v. 8, n. 1, p. 14–18, 2006. doi:10.1016/j.solidstatesciences.2005.08.006

ZHANG, G. Y.; FENG, Y.; XU, Y. Y.; GAO, D. Z.; SUN, Y. Q. Controlled synthesis of mesoporous $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanorods and visible light photocatalytic property. **Materials Research Bulletin**, v. 47, n. 3, p. 625–630, 2012. doi:10.1016/j.materresbull.2011.12.032

ZHANG, G. Y.; XU, Y. Y.; GAO, D. Z.; SUN, Y. Q. $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanoplates: PEG-600 assisted hydrothermal synthesis and formation mechanism. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 509, n. 3, p. 885–890, 2011. doi:10.1016/j.jallcom.2010.09.124

ZHU, D.; ZHANG, J.; SONG, J.; WANG, H.; YU, Z.; SHEN, Y.; XIE, A. Efficient one-pot synthesis of hierarchical flower-like $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ hollow spheres with excellent adsorption performance for water treatment. **Applied Surface Science**, v. 284, p. 855–861, 2013. doi:10.1016/j.apsusc.2013.08.022

ZHU, X. H.; HANG, Q. M. Microscopical and physical characterization of microwave and microwave-hydrothermal synthesis products. **Micron**, v. 44, n. 1, p. 21–44, 2013. doi:10.1016/j.micron.2012.06.005