

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE PONTA GROSSA
SETOR DE CIÊNCIAS EXATAS E NATURAIS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

GUSTAVO MARCINIUK

PREPARAÇÃO DE HETEROARQUITETURAS CONTENDO ÓXIDO DE GRAFENO,
POLÍMEROS CONDUTORES E DIÓXIDO DE MANGANÊS: APLICAÇÃO EM
SUPERCAPACITORES DE ALTA PERFORMANCE

PONTA GROSSA

2020

GUSTAVO MARCINIUK

PREPARAÇÃO DE HETEROARQUITETURAS CONTENDO ÓXIDO DE GRAFENO,
POLÍMEROS CONDUTORES E DIÓXIDO DE MANGANÊS: APLICAÇÃO EM
SUPERCAPACITORES DE ALTA PERFORMANCE.

Tese apresentada para a obtenção do título de
Doutor em Química na Universidade Estadual de
Ponta Grossa. Área de Físico-Química.

Orientador: Prof. Dr. Jarem Raul Garcia.

PONTA GROSSA

2020

M319 Marciniuk, Gustavo

Preparação de heteroarquiteturas contendo óxido de grafeno, polímeros condutores e dióxido de manganês: Aplicação em supercapacitores de alta performance. / Gustavo Marciniuk. Ponta Grossa, 2020. 168 f.

Tese (Doutorado em Química - Área de Concentração: Química), Universidade Estadual de Ponta Grossa.

Orientador: Prof. Dr. Jarem Raul Garcia.

1. Supercapacitorers. 2. Compósitos híbridos binários. 3. α -MnO₂. 4. Polianilina. 5. Óxido de grafeno. I. Garcia, Jarem Raul (orient.). II. Universidade Estadual de Ponta Grossa. Química. III.T.



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE PONTA GROSSA
Av. General Carlos Cavalcanti, 4748 - Bairro Uvaranas - CEP 84030-900 - Ponta Grossa - PR - <https://uepg.br>

TERMO

TERMO DE APROVAÇÃO

GUSTAVO MARCINIUK

**“PREPARAÇÃO DE HETEROARQUITETURAS CONTENDO ÓXIDO DE GRAFENO,
POLÍMEROS CONDUTORES E DIÓXIDO DE MANGANÊS: APLICAÇÃO EM
SUPERCAPACITORES DE ALTA PERFORMANCE”**

**TESE APROVADA COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENÇÃO DO GRAU DE
DOUTOR NO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA (ASSOCIAÇÃO
UEL/UEPG/UNICENTRO) DA UNIVERSIDADE ESTADUAL DE PONTA GROSSA, PELA
SEGUINTE BANCA EXAMINADORA.**

Prof. Dr. Jarem Raul Garcia (Orientador)

UEPG/PR

Prof. Dr. Everaldo Carlos Venâncio

UFABC/SP

Prof. Dr. Eduardo Ariel Ponzio

UFF/RJ

Prof. Dr. Eder Carlos Ferreira de Souza

UEPG/PR

Prof. Dr. Lucas Stori de Lara

UEPG/PR

PONTA GROSSA, 24 DE JULHO DE 2020.



Documento assinado eletronicamente por **Jarem Raul Garcia, Professor(a)**, em 01/09/2020, às 10:52, conforme art. 1º, III, "b", da Lei 11.419/2006.



Documento assinado eletronicamente por **Lucas Stori de Lara, Professor(a)**, em 02/09/2020, às 19:51, conforme art. 1º, III, "b", da Lei 11.419/2006.



Documento assinado eletronicamente por **Everaldo Carlos Venancio, Usuário Externo**, em 16/09/2020, às 09:13, conforme art. 1º, III, "b", da Lei 11.419/2006.



Documento assinado eletronicamente por **EDUARDO ARIEL PONZIO, Usuário Externo**, em 28/09/2020, às 11:26, conforme art. 1º, III, "b", da Lei 11.419/2006.



Documento assinado eletronicamente por **Eder Carlos Ferreira de Souza, Membro da da Comissão Departamental de Análise de Projeto - DEQUIM**, em 25/03/2025, às 14:33, conforme Resolução UEPG CA 114/2018 e art. 1º, III, "b", da Lei 11.419/2006.



A autenticidade do documento pode ser conferida no site <https://sei.uepg.br/autenticidade> informando o código verificador **0295446** e o código CRC **E3FCE6C0**.

AGRADECIMENTOS

Durante todo meu aprendizado em Química pude contar com o apoio, o carinho, o companheirismo e a orientação de muitas pessoas que, com toda certeza, fazem grande parte desse trabalho e de toda minha formação. Sem elas certamente seria impossível chegar até aqui. Gostaria de expressar minha profunda gratidão a cada uma delas em particular, mas, devido ao espaço limitado, vou me restringir a algumas pessoas em especial, estendendo a todas às demais os agradecimentos aqui expressos.

- À minha família, em especial à minha mãe Ruth e meu irmão Guilherme, que sempre estiveram ao meu lado, me apoiando e me dando forças, fazendo com que o caminho se tornasse menos árduo,
- Ao Prof. Dr. Jarem Raul Garcia, pela orientação, confiança, paciência, dedicação e principalmente amizade e companheirismo durante todos os momentos do desenvolvimento deste, e todos os demais trabalhos que tive a honra de ter sua orientação;
- Ao Prof. Lucas Stori de Lara (Departamento de Física - UEPG), pelos conselhos, conversas, amizade e confiança em mim depositados. Agradeço também pelos competentes cálculos de Dinâmica Molecular e pela dedicação depositada a este trabalho;
- Ao prof. Éder Souza (Departamento de Química - UEPG), pela sua grande amizade e excelente profissionalismo ao transformar seu conhecimento em valiosas contribuições nos momentos de dificuldade intelectual;
- A todos os colegas de trabalho que durante esses anos passaram pelo L-10, em especial Fábio, Rodolfo, e Alex, por tornarem as horas de pesquisa menos exaustivas e que, independente do momento, estavam sempre prontos a ajudar e orientar, tornando mais fácil a realização deste trabalho;
- A todos do complexo de laboratórios multiusuários da UEPG (CLABMU) pelas diversas análises realizadas,

- À Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Química Aplicada da Universidade Estadual de Ponta Grossa e todo seu corpo docente;
 -
 - À CAPES pela bolsa concedida.
- Por fim, mas não menos importante, a todos os demais que este pequeno espaço não me permite citar, mas de alguma forma contribuíram, direta ou indiretamente, tanto na minha formação quanto na execução desse trabalho.

A todos, muito obrigado!

Os Cegos e o Elefante

Eram seis homens do Hindustão, que muito inclinados a aprender
Foram ver o elefante, (embora todos fossem cegos),
E assim cada um, por observação, poderia satisfazer sua mente.

O primeiro aproximou-se do Elefante.
E aconteceu de chocar-se contra seu lado amplo e forte
Imediatamente começou a gritar:
"Valha-me Deus, mas o Elefante é como uma parede."

O Segundo, pegando na presa, gritou:
"Oh! O que temos aqui, tão redondo, liso e pontiagudo?
Para mim isto é muito claro,
Esta maravilha de elefante é como uma lança!"

O Terceiro aproximou-se do animal
E aconteceu de pegar a sinuosa tromba com suas mãos.
Assim, falou em voz alta:
"Vejo", disse ele, "o Elefante é muito parecido com uma cobra!"

O Quarto esticou a mão, ansioso
E apalpou em torno do joelho
"Com o que este maravilhoso animal se parece é muito fácil", disse ele:
"Está bem claro que o Elefante é muito semelhante a uma árvore!"

O Quinto, por acaso, tocou a orelha e disse:
"Até um cego pode dizer com o que ele se parece:
Negue quem puder, esta maravilha de Elefante
É muito parecido com um leque!"

O Sexto, mal havia começado a apalpar o animal,
Pegou na cauda que veio ao seu alcance.
"Vejo", disse ele,
"o Elefante é muito semelhante a uma corda!"

E assim esses homens do Hindustão discutiram por muito tempo,
Cada um com sua opinião excessivamente rígida e forte.
Embora cada um estivesse, em parte, certo,
Todos estavam errados!

Adaptação de “The Blind Man and the Elephant”

John Godfrey Saxe

“Assim se comportam os homens diante da verdade.
De apenas uma parte, assumem como um todo. E continuam tolos.”

RESUMO

Um dos principais problemas gerados pela crescente demanda energética atual reside na baixa eficiência de armazenamento da energia gerada por fontes limpas e renováveis, fazendo com que o uso de combustíveis fósseis, cada vez mais escasso e altamente poluente, permaneça como a principal fonte energética. Neste sentido, o desenvolvimento de supercapacitores de alta performance e baixo custo é apontado como um fator chave na solução dos problemas de armazenamento e conversão das energias limpas em energia elétrica intermitente, capaz de ser amplamente utilizada. Assim, neste trabalho buscou-se desenvolver eletrodos de supercapacitores formados por diferentes materiais pseudocapacitivos, cujas variadas metodologias de construção permitiram uma ampla visão dos fatores capazes de influenciar no comportamento capacitivo. Em uma primeira etapa, após caracterizações estruturais, foram desenvolvidos eletrodos de alta massa/espessura formados por compósitos híbridos binários, provenientes da combinação proporcional entre OG e α -MnO₂ e OG e polianilina (sal de esmeraldina). Suas caracterizações eletroquímicas revelaram um valor de capacitância específica de 279,8 F g⁻¹ para o compósito 25% OG e 75% α -MnO₂, com eficiência capacitiva de 99,7% e retenção de 91% após 1000 ciclos de carga e descarga. O compósito de mesmas proporções OG e PANi, apresentou 511,1 F g⁻¹, com eficiência de 91,2% e retenção após 1000 ciclos de 83%. Em uma segunda etapa, eletrodos formados pela eletrodeposição de filmes finos de MnO₂ sobre a superfície expandida de tarugos de grafite pirolítico, apresentaram um perfil crescente na melhora do comportamento capacitivo com o aumento da massa depositada, atingindo 274,25 F g⁻¹ para uma massa eletrodepositada de apenas 0,41mg, melhora de cerca de 600% em relação aos eletrodos de elevada massa anteriormente avaliados. Por fim, via análises eletroquímicas e simulações de dinâmica molecular clássica, avaliou-se a influência na resposta capacitiva de eletrodos de α -MnO₂ (drop coating sobre carbono vítreo), causada pela substituição do cátion de metal alcalino em eletrólitos aquosos neutros. Dentre os íons Li⁺, Na⁺ e K⁺ analisados, o último apresentou uma melhor densidade de intercalação na estrutura de túneis 2x2 do α -MnO₂, comportamento resultante de sua maior mobilidade iônica, condutividade molar e menor esfera de solvatação, fornecendo ao eletrodo maior valor de capacitância específica.

Palavras Chave: Supercapacitores, compósitos híbridos binários, α -MnO₂, polianilina, óxido de grafeno.

ABSTRACT

One of the main problems generated by the current growing in energy demand lies in the low storage efficiency of energy generated by clean and renewable sources, making the use of fossil fuels, increasingly scarce and highly polluting, remain as the main energy source. The development of high-performance, low-cost supercapacitors is identified as a key factor in solving the problems of storage and conversion of clean energy into intermittent electrical energy, capable of being widely used. Thus, this work refers to the development of supercapacitor electrodes formed by different pseudocapacitive materials whose different construction methodologies allowed a wide view of the factors capable of influencing the capacitive behavior. On a first stage, after structural characterizations, high thickness electrodes were prepared, formed by hybrid binary composites resulting from the proportional combination between GO and α -MnO₂ and GO and polyaniline (emeraldine salt). Its electrochemical characterizations revealed a specific capacitance value of 279.8 F g⁻¹ for the 25% GO and 75% α -MnO₂ composite, with a capacitive efficiency of 99.7% and 91% of retention after 1000 charge and discharge cycles. The GO/PAni composite with the same proportions presented specific capacitance value of 511.1 F g⁻¹, capacitive efficiency of 91.2% and 83% retention after 1000 cycles. On a second stage, electrodes formed by the electrodeposition of MnO₂ thin films over pyrolytic graphite rods expanded surface, showed a profile of improvement in capacitive behavior with increasing electrodeposited mass, reaching 274.25 F g⁻¹ for a mass of only 0.41mg of MnO₂ on the electrode; an improvement of about 600% in relation to the high mass electrodes previously evaluated. Finally, using electrochemical analyzes and classical molecular dynamics simulations, the influence on the capacitive response of α -MnO₂ electrodes (drop coating on glassy carbon) caused by the substitution of the alkali metal cation in neutral aqueous electrolytes, was evaluated. Among all the analyzed ions, K⁺ presented the best intercalation density in the 2x2 tunnel structure of α -MnO₂, such behavior resulting from its greater ion mobility, molar conductivity and lower solvation sphere, providing the electrode highest specific capacitance value.

KEYWORDS: Supercapacitors, hybrid binary composites, α -MnO₂, polyaniline, graphene oxide.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 - Representação esquemática de uma célula capacitiva.	22
Figura 1.2 - Representação esquemática de um capacitor de dupla camada elétrica.....	23
Figura 1.3 - Representação da dupla camada elétrica segundo o modelo de Grahnan para capacitores eletroquímicos.	24
Figura 1.4 - Representação esquemática do Grafeno e Óxido de grafeno.	26
Figura 1.5 - Principais formas cristalinas do MnO ₂	27
Figura 2.1 - Grupos funcionais contendo oxigênio presentes na superfície da matriz oxidada de carbono.....	39
Figura 2.2 - Crescimento do MnO ₂ sobre a superfície do carbono oxidado.	40
Figura 2.3 - Esquema representativo da polimerização química in situ da anilina sobre a matriz oxidada de grafeno.	42
Figura 2.4 - Difrátogramas de raios X obtidos para o óxido de grafeno (a) e α -MnO ₂ (b) sintetizados.	44
Figura 2.5 - Estrutura cristalográfica do α -MnO ₂ (2 x 2)	45
Figura 2.6 - Difrátograma de raios X obtido para o compósito binário OG/ α -MnO ₂ 50/50.....	46
Figura 2.7 - Difrátograma obtido para a amostra sintetizada de PANi (a) e compósito binário OG/PAni 50/50 (b).....	47
Figura 2.8 - Espectro de deslocamento Raman do óxido de grafeno.....	49
Figura 2.9 - Modos de vibração da rede de carbono que dão origem à banda G.....	50
Figura 2.10 - Modos de vibração da rede de carbonos que dão origem à banda D	51
Figura 2.11 - Comparação entre as bandas 2D do grafeno e do grafite.....	51
Figura 2.12 - Espectro de deslocamento Raman do α -MnO ₂	52
Figura 2.13 - Espectro de deslocamento Raman do compósito binário OG/ α -MnO ₂ 50/50.....	53
Figura 2.14 - Espectros de espalhamento Raman referentes à PANi, ao OG e OG/PAni	54
Figura 2.15 - Imagens de MEV-FEG das amostras sintetizadas de Óxido de grafeno. Ampliações: (a) 10kx, (b) 15kx e (c) 25kx	55

Figura 2.16 -Imagens de MEV-FEG das amostras sintetizadas de α -MnO ₂ . Ampliações: (a) 10kx, (b) 15kx e (c) 25kx	56
Figura 2.17 -Imagens de MEV-FEG das amostras sintetizadas de OG/ α -MnO ₂ 50/50. Ampliações: (a) 10kx, (b) 15kx e (c) 25kx	57
Figura 2.18 -Imagens de MEV-FEG das amostras sintetizadas de PANi. Ampliações: (a) 10kx, (b) 20kx e (c) 25kx.....	58
Figura 2.19 -Imagens de MEV-FEG das amostras sintetizadas de OG/PANi 50/50. Ampliações: (a) 10kx, (b) 10kx e (c) 25kx	59
Figura 3.1 - Esquema de cela eletroquímica utilizada nas medidas de VC, CP e EIE.	64
Figura 3.2 - a) Voltamograma de um capacitor ideal em diferentes velocidades de varredura; b) Cronopotenciograma de uma capacitor ideal em diferentes correntes de carga/descarga.....	66
Figura 3.3 - Voltamogramas obtidos na análise de VC dos eletrodos de OG, α -MnO ₂ e PANi.	68
Figura 3.4 - Representação esquemática da teoria de bandas e sua relação com a condutividade do material.	68
Figura 3.5 - Cronopotenciogramas obtidos na análise de CP dos eletrodos de OG, α - MnO ₂ e PANi.	72
Figura 3.6 - Aplicação sinusoidal do potencial e resposta da corrente com deslocamento de fase.....	76
Figura 3.7 - Circuito do tipo Randles e sua resposta idealizada no plano de impedância.	78
Figura 3.8 - Espectro de impedância Eletroquímica obtido na análise de EIE dos eletrodos de OG, α -MnO ₂ e PANi.	80
Figura 3.9 - Estrutura da polianilina na forma condutora de sal de esmeraldina.....	90
Figura 3.10 -Ilustração do comportamento pseudocapacitivo da PANi durante o processo de carga.	90
Figura 3.11 -Ilustração do comportamento pseudocapacitivo da PANi durante o processo de descarga.	91
Figura 3.12 -a) Voltamogramas e b) Curvas cronopotenciométricas obtidas no estudo eletroquímico dos compósitos OG/ α -MnO ₂ de diferentes proporções.	94
Figura 3.13 -Curvas de impedância eletroquímica obtidas no estudo eletroquímico dos compósitos OG/ α -MnO ₂ de diferentes proporções.	97

Figura 3.14 - a) Voltamogramas e b) Curvas cronopotenciométricas e obtidas no estudo eletroquímico dos compósitos OG/PAni de diferentes proporções.	99
Figura 3.15 - Curvas de impedância eletroquímica obtidas no estudo eletroquímico dos compósitos OG/PAni de diferentes proporções	102
Figura 4.1 - Voltamogramas cíclicos. a) Eletrodo de grafite polido, b) Eletrodos de grafite expandidos a 1V - diferentes tempos, c) Eletrodos de grafite expandidos a 2V - diferentes tempos.	110
Figura 4.2 - Ilustração esquemática da expansão/exfoliação eletroquímica do grafite. ..	113
Figura 4.3 - Voltamogramas obtidos para os eletrodos expandidos a 1 e 2 V durante 1250 segundos.	114
Figura 4.4 - Espectros de impedância eletroquímica dos eletrodos de grafite com superfície a) Polida; b) Expandidas a 1 e 2 V.	115
Figura 4.5 - Voltamogramas obtidos para os eletrodos de grafite modificados pela eletrodeposição de MnO ₂ durante diferentes tempos, sendo a) 60s, b) 120s, c) 300s, d) 600s, e) 900s, f) 1200s.	117
Figura 4.6 - Cronopotenciogramas obtidos para os eletrodos de grafite modificados pela eletrodeposição de MnO ₂ durante diferentes tempos, sendo a) 60s, b) 120s, c) 300s, d) 600s, e) 900s, f) 1200s.	119
Figura 4.7 - Espectros de impedância eletroquímica obtidos para os eletrodos de grafite modificados pela eletrodeposição de MnO ₂ durante diferentes tempos, sendo a) 60s, b) 120s, c) 300s, d) 600s, e) 900s, f) 1200s.	123
Figura 4.8 - Valores de carga total de deposição e capacitância específica obtidos para todos os eletrodos produzidos em diferentes tempos de eletrodeposição. ...	124
Figura 5.1 - Estrutura superior e lateral do cristal de α -MnO ₂ . O (vermelho), Mn (marrom).	133
Figura 5.2 - Modelo α -MnO ₂ /H ₂ O+KCl. Íon K (ciano), Cl (omitido).	133
Figura 5.3 - Voltamogramas cíclicos obtidos para o eletrodo de α -MnO ₂ em eletrólitos de LiCl, NaCl e KCl 0,5 mol L ⁻¹	136
Figura 5.4 - Curvas voltamétricas obtidas em diferentes velocidades de varredura para os eletrodos de α -MnO ₂ em a) LiCl, b) NaCl e c) KCl 0,5 mol L ⁻¹	138
Figura 5.5 - Cronopotenciogramas obtidos para o eletrodo de α -MnO ₂ em eletrólitos de LiCl, NaCl e KCl 0,5 mol L ⁻¹	140
Figura 5.6 - Espectro de impedância eletroquímica obtidos para os eletrodos de α -MnO ₂ nos eletrólitos de LiCl, NaCl e KCl 0,5 mol L ⁻¹	142

Figura 5.7 - Modelo α -MnO ₂ /H ₂ O+KCl. Íon K (ciano), Cl (suprimido). A estrutura do α -MnO ₂ foi omitida a fim de facilitar a visualização da intercalação de água e dos íons K. (a) Primeiros passos da simulação, observa-se a intercalação, em grande parte, de moléculas de água. (b) Princípio de acomodações de íons no interior da α -MnO ₂ . (c) Estabilização da intercalação de íons K no α -MnO ₂ . Para este sistema, um potencial elétrico de 0.8 V foi aplicado, na direção perpendicular à interface α -MnO ₂ /H ₂ O+KCl.	145
Figura 5.8 - Perfis de densidade dos modelos α -MnO ₂ /H ₂ O+ions. (a) solução de KCl, (b) solução de LiCl e (c) solução de NaCl.	146
Figura 5.9 - Perfil volumétrico de cargas.....	148

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 - Proporções em massa dos compósitos binários OG/ α -MnO ₂	36
Tabela 2.2 - Proporções em massa dos compósitos binários OG/PAni	37
Tabela 2.3 - Diferentes estados de oxidação, estrutura, cor e propriedades da polianilina.....	40
Tabela 3.1 - Valores de capacitância, eficiência capacitiva e retenção após 1000 ciclos dos compostos puros sintetizados.	74
Tabela 3.2 - Valores de resistência de transferência de carga (R _{ct}) e resistência equivalente em série (R _s) apresentadas pelos eletrodos de OG, α -MnO ₂ e polianilina.	81
Tabela 3.3 - Valores de capacitância, eficiência capacitiva e retenção obtidos para os diferentes compósitos proporcionais OG/ α -MnO ₂	96
Tabela 3.4 - Valores de R _s e R _{ct} obtidos na análise de EIE dos diferentes compósitos proporcionais OG/ α -MnO ₂	98
Tabela 3.5 - Valores de capacitância, eficiência capacitiva e retenção obtidos para os diferentes compósitos proporcionais OG/PAni.....	101
Tabela 3.6 - Valores de R _s e R _{ct} obtidos na análise de EIE dos diferentes compósitos proporcionais OG/PAni.....	102
Tabela 4.1 - Valores de eficiência capacitiva obtidos para os eletrodos de grafite modificados por diferentes tempos de deposição de MnO ₂	120
Tabela 4.2 - Valores calculados de carga, massa de MnO ₂ depositada, capacitância geométrica e capacitância específica dos eletrodos de grafite modificados com MnO ₂	121
Tabela 4.3 - Relação massa x capacitância específica entre os eletrodos de α -MnO ₂ puro, compósito OG/ α -MnO ₂ 25/75 e MnO ₂ eletrodepositado 1200 segundos.	122
Tabela 5.1 - Parâmetros de <i>input</i> referentes ao número de íons, moléculas de H ₂ O, temperatura e pressão utilizados para os cálculos de dinâmica molecular.	132
Tabela 5.2 - Raio iônico, raio da esfera de hidratação, condutividade molar e mobilidade iônica dos íons Li ⁺ , Na ⁺ e K ⁺ (água, 25°C)	136
Tabela 5.3 - Valores de capacitância específica obtidos para os eletrodos de α -MnO ₂ em diferentes eletrólitos, em velocidades de varredura de 5, 10 e 25mV s ⁻¹	139
Tabela 5.4 - Tempos de carga e descarga e eficiência capacitiva do eletrodo de α -MnO ₂ frente aos eletrólitos de LiCl, NaCl e KCl 0,5 mol L ⁻¹	141

SUMÁRIO

APRESENTAÇÃO	19
CAPÍTULO 1 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	21
1.1 INTRODUÇÃO.....	21
1.1.1 Capacitores de Dupla Camada Elétrica (CDCE).....	23
1.1.2 Pseudocapacitores	24
1.1.3 Eletrodos e Seus Materiais Constituintes	25
CAPÍTULO 2 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS COMPOSTOS INDIVIDUAIS E COMPÓSITOS HÍBRIDOS BINÁRIOS FORMADOS POR ÓXIDO DE GRAFENO, MnO₂ E POLINANILINA	33
2.1 APRESENTAÇÃO	33
2.2 OBJETIVOS.....	34
2.2.1 Objetivos Específicos	34
2.3 MATERIAL E MÉTODOS.....	35
2.3.1 Sínteses.....	35
2.3.1.1 Preparação do óxido de grafeno (OG).....	35
2.3.1.2 Síntese da fase α do dióxido de manganês (MnO ₂).....	35
2.3.1.3 Síntese da polianilina (PAni).....	36
2.3.1.4 Síntese dos compósitos binários OG/MnO ₂	36
2.3.1.5 Síntese dos compósitos binários OG/PAni.....	37
2.3.2 Caracterizações Estruturais e Morfológicas	38
2.3.2.1 Difractometria de raios X (DRX).....	38
2.3.2.2 Espectroscopia de espalhamento Raman (RAMAN)	38
2.3.2.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	38
2.4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	39
2.4.1 Difractometria de Raios X (DRX)	43
2.4.2 Espectroscopia de Espalhamento Raman (RAMAN)	49
2.4.3 Microscopia Eletrônica de Varredura com Emissão de Campo.....	54
2.5 CONCLUSÕES PARCIAIS – CAPÍTULO 2.....	60
2.5.1 Óxido de Grafeno	60
2.5.2 α -MnO ₂	60

2.5.3	Polianilina.....	60
2.5.4	Compósitos Binários OG/ α -MnO ₂ e OG/PANI	61

CAPÍTULO 3 CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA DO ÓXIDO DE GRAFENO, α -MnO₂, POLIANILINA E COMPÓSITOS BINÁRIOS OG/ α -MnO₂ E OG/PAni DE DIFERENTES PROPORÇÕES 62

3.1	APRESENTAÇÃO	62
3.2	OBJETIVOS.....	63
3.2.1	Objetivos Específicos	63
3.3	MATERIAL E MÉTODOS.....	63
3.3.1	Preparação do Material Ativo e Montagem do Eletrodo de Trabalho	63
3.3.2	Parâmetros Eletroquímicos.....	64
3.3.3	Voltametria Cíclica (VC)	64
3.3.4	Cronopotenciometria (CP)	65
3.3.5	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE).....	65
3.4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	65
3.4.1	Compostos Puros.....	65
3.4.1.1	Voltametria cíclica	65
3.4.1.2	Cronopotenciometria	71
3.4.1.3	Espectroscopia de impedância eletroquímica.....	75
3.4.2	Mecanismos de Armazenamento de Carga do MnO ₂	83
3.4.3	Mecanismo de Armazenamento de Carga da PAni.....	89
3.4.4	Compósitos Híbridos Binários	92
3.4.4.1	Binários OG/ α -MnO ₂	93
3.4.4.2	Binários OG/PAni	99
3.5	CONCLUSÕES PARCIAIS – CAPÍTULO 3.....	103

CAPÍTULO 4 ESTUDO DO COMPORTAMENTO CAPACITIVO DE ELETRODOS DE FILMES FINOS FORMADOS PELA DEPOSIÇÃO ELETROQUÍMICA ANÓDICA DE MnO₂ SOBRE ELTRODOS DE GRAFITE EXPANDIDOS 106

4.1	INTRODUÇÃO.....	106
4.1	OBJETIVOS.....	107
4.1.1	Objetivos Específicos	107

4.2	MATERIAL E MÉTODOS.....	108
4.2.1	Parâmetros Eletroquímicos.....	108
4.2.2	Voltametria Cíclica.....	109
4.2.3	Cronopotenciometria	109
4.2.4	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica.....	109
4.3	RESULTADOS E DISCUSSÃO	110
4.3.1	Estudo de Viabilidade	110
4.3.2	Estudo Eletroquímico dos Diferentes Tempos de Deposição de MnO ₂	117
4.3.2.1	Voltametria cíclica	117
4.3.2.2	Cronopotenciometria	119
4.3.2.3	Eletrodos de filmes finos vs. eletrodos de bulk.....	122
4.3.2.4	Espectroscopia de impedância eletroquímica.....	123
4.4	CONCLUSÕES PARCIAIS – CAPÍTULO 4.....	125

CAPÍTULO 5 ESTUDO TEÓRICO-EXPERIMENTAL DA INFLUÊNCIA DAS PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DE DIFERENTES CÁTIOS DE ELETRÓLITOS NEUTROS NO COMPORTAMENTO CAPACITIVO DE ELETRODOS DE FILMES FINOS DE α -MnO₂ SOBRE CARBONO VÍTREO..... 127

5.1	INTRODUÇÃO.....	127
5.2	OBJETIVOS.....	129
5.2.1	Objetivos Específicos	129
5.3	MATERIAL E MÉTODOS.....	130
5.3.1	Parâmetros Eletroquímicos.....	130
5.3.2	Preparação do Eletrodo de Trabalho	130
5.3.3	Voltametria Cíclica.....	130
5.3.4	Cronopotenciometria	131
5.3.5	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica.....	131
5.3.6	Simulações de Dinâmica Molecular.....	131
5.4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	134
5.4.1	Voltametria Cíclica.....	135
5.4.2	Cronopotenciometria	140
5.4.3	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica.....	141

5.4.4	Dinâmica Molecular Clássica.....	143
5.4.4.1	Apresentação	143
5.4.4.2	Simulações de dinâmica molecular	144
5.5	CONCLUSÕES PARCIAIS – CAPÍTULO 5.....	148
CAPÍTULO 6 CONCLUSÕES GERAIS E PERSPECTIVAS FUTURAS		151
6.1	CONCLUSÕES GERAIS	151
6.2	PERSPECTIVAS FUTURAS E ESTADO DA ARTE.....	152
REFERÊNCIAS		154

APRESENTAÇÃO

Este trabalho apresenta como tema central o desenvolvimento de eletrodos com potencial utilização em dispositivos eletroquímicos de armazenamento de energia de baixo custo e elevada performance – supercapacitores. São descritas aqui, sínteses, caracterizações e avaliações das propriedades estruturais e eletroquímicas de diferentes compostos e compósitos binários, adotando também abordagens a respeito de mecanismos, métodos de produção de eletrodos e interação eletrolítica. A fim de criar uma sequência lógica na apresentação dos resultados obtidos, esta tese foi dividida em 6 capítulos:

Com o objetivo de proporcionar uma introdução geral sobre os aspectos energéticos e características de supercapacitores, o **Capítulo 1** apresenta uma revisão bibliográfica da literatura sobre o tema. Dentre os temas abordados, são apresentados os princípios que governam cada um dos mecanismos de armazenamento de energia, os materiais usualmente utilizados como eletrodos destes dispositivos, suas vantagens, e cujas desvantagens motivaram a realização deste trabalho.

O **Capítulo 2** descreve os métodos de síntese dos compostos Óxido de grafeno, α -MnO₂ e polianilina condutora (sal de esmeraldina). Também apresenta a síntese hidrotermal de 6 compósitos formados pela combinação proporcional (25/75%, 50/50% e 75/25% m/m) de óxido de grafeno e α -MnO₂ (3) e óxido de grafeno e polianilina (3). Durante todo o decorrer do capítulo são apresentados os resultados obtidos pelas caracterizações estruturais dos compostos e compósitos sintetizados, realizadas por medidas de difratometria de raios X, espectroscopia de espalhamento Raman e microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo.

No **Capítulo 3**, são apresentadas diferentes caracterizações eletroquímicas dos compostos e compósitos sintetizados no capítulo anterior. Neste, além dos resultados obtidos nas análises de voltametria cíclica, cronopotenciometria e espectroscopia de impedância eletroquímica, também são apresentados os mecanismos de armazenamento de carga propostos atualmente para os materiais pseudocapacitivos α -MnO₂ e polianilina. Ainda no decorrer do capítulo, são apresentados os valores de capacitância específica obtidos para os materiais sintetizados, com vários pontos de abordagens referentes ao método de preparo do eletrodo de trabalho utilizado.

O **Capítulo 4** descreve a preparação de eletrodos de supercapacitores formados pela eletrodeposição de filmes finos de α -MnO₂ sobre a superfície expandida de eletrodos de grafite, provenientes de pilhas Leclanché exauridas. É apresentada toda a caracterização eletroquímica dos diferentes eletrodos produzidos (variados tempos de eletrodeposição), juntamente com a

comparação do comportamento capacitivo obtido por este método de preparo de eletrodos de trabalho, com o método utilizado nas caracterizações eletroquímicas do capítulo 3.

As abordagens adotadas no decorrer do **Capítulo 5**, estão todas voltadas à interação de diferentes íons do eletrólito com o α -MnO₂. Neste, eletrodos construídos pelo processo de *drop coating* de α -MnO₂ sobre carbono vítreo, foram eletroquimicamente avaliados utilizando-se diferentes eletrólitos aquosos neutros. Também são apresentados resultados de simulações de dinâmica molecular clássica acerca da interação interfacial e densidade de inserção estrutural de diferentes cátions de metais alcalinos nos túneis internos 2x2 do α -MnO₂.

Por fim, no **Capítulo 6** são apresentadas as conclusões finais, as perspectivas futuras, o estado de desenvolvimento do projeto após as análises apresentadas e todas as referências bibliográficas utilizadas como base literária para o desenvolvimento e discussões apresentadas nesta tese.

CAPÍTULO 1 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1.1 INTRODUÇÃO

Energia é, sem dúvidas, um dos tópicos mais importantes do século XXI. O acelerado processo de desenvolvimento da sociedade reflete diretamente em um aumento progressivo do consumo energético, tornando cada vez mais limitada a disponibilidade dos combustíveis fósseis e cada vez maior a poluição gerada por estes, afetando seriamente a economia mundial.⁽¹⁻³⁾ Dessa forma, há uma crescente busca por fontes de energia limpas e renováveis, como a solar e a eólica, cuja eletricidade gerada oferece enorme potencial para suprir a crescente demanda energética. Contudo, o acesso a essas fontes de energia é intermitente. Visto que o processo de fornecimento não o pode ser, devendo estar disponível 24 horas por dia, o desenvolvimento de dispositivos de armazenamento e conversão destas energias alternativas em elétrica, que sejam sustentáveis e de menor impacto ambiental, tem atraído enorme interesse científico, sendo considerados pontos críticos para nivelar efetivamente a natureza cíclica das fontes de energia renováveis.^(1,4-6) O drástico aumento da taxa de consumo de energia elétrica, de formas altamente diversificadas, exige ainda que seu armazenamento seja cada vez mais eficiente, tornando necessário o desenvolvimento de técnicas de armazenamento de alto desempenho, capazes de permitir o uso otimizado, versátil e ambientalmente correto dessa energia.

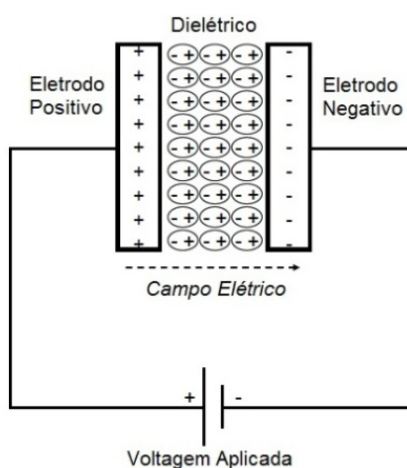
Algumas das tecnologias mais práticas e eficientes para conversão/armazenamento de energia eletroquímica são as baterias, células a combustível e capacitores eletroquímicos (supercapacitores). Dentre estes, supercapacitores têm atraído um crescente interesse científico e tecnológico devido as suas propriedades intrínsecas altamente desejadas. São dispositivos de armazenamento de energia ecologicamente corretos, de alta segurança, passíveis de operação em uma ampla faixa de temperatura, tamanho reduzido e com rápido mecanismo de armazenamento e liberação de carga, capazes de apresentar maior densidade de potência que as baterias, maior densidade de energia que os capacitores comuns e longa vida cíclica ($>10^5$ ciclos), eliminando a necessidade de constante manutenção.^(1,4-6)

Essas características os tornam atrativos para aplicações que requerem descargas rápidas de energia e têm atraído cada vez mais a atenção de pesquisadores por apresentarem aplicabilidade em uma alta gama de equipamentos, incluindo eletrônicos, sistemas de backup, energia industrial, sistemas de gestão de energia, transporte público e dispositivos militares. Ainda mais importante, os supercapacitores configuram-se componentes críticos na nova

geração de carros elétricos de emissão zero, onde acoplados a baterias e células combustíveis proveem potência para aceleração e recuperação rápida de potência em caso de queda de energia; e de carros híbridos à base de células combustíveis, que usam hidrogênio ou álcool como meio de energia renovável.^(1,7)

Capacitores convencionais consistem basicamente de dois eletrodos separados por um material dielétrico isolante, onde o eletrólito se localiza entre estes dois eletrodos. Quando um potencial é aplicado, cargas opostas se acumulam nas superfícies de cada eletrodo e são mantidas separadas pela ação do dielétrico, produzindo assim um campo elétrico que permite que o capacitor armazene energia. Isto é ilustrado na Figura 1.1 abaixo.⁽⁸⁾

Figura 1.1 - Representação esquemática de uma célula capacitiva.



Fonte: O Autor

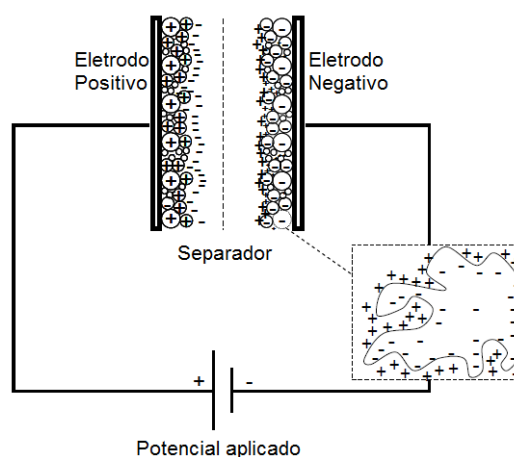
O armazenamento/fornecimento de energia nos supercapacitores é realizada pela carga/descarga de elétrons e íons e ocorre totalmente por processos eletroquímicos. Na descarga, estes processos ocorrem nos eletrodos, liberando elétrons que fluem através do circuito externo e geram a corrente elétrica. Durante a carga, uma tensão externa é aplicada através dos eletrodos orientando o movimento inverso dos elétrons e direcionando os processos nos eletrodos no sentido contrário ao inicial e, conseqüentemente, causando o acúmulo de carga nos eletrodos.

Os princípios que governam o armazenamento de carga nos supercapacitores incluem os mecanismos de dupla camada elétrica e/ou pseudocapacitância. O primeiro, baseia-se na separação de cargas na interface entre um eletrodo sólido e o eletrólito, enquanto o segundo é governado por um rápido processo Faradaico envolvendo reações eletroquímicas redox.

1.1.1 Capacitores de Dupla Camada Elétrica (CDCE)

Em capacitores governados pelo mecanismo de dupla camada, a carga elétrica é acumulada devido a forças eletrostáticas sem que haja qualquer transformação de fase no eletrodo, ou seja, sem que ocorram reações Faradaicas¹ e assim, a capacitância é constante e independente do potencial. Como um excesso ou deficiência de carga se acumula na superfície do eletrodo, os íons de carga oposta no eletrólito se acumulam na/próximo da interface do eletrodo, de modo a proporcionar a eletroneutralidade, Figura 1.2. Como não há nenhuma transferência de carga através da interface, este é chamado de efeito de capacitância verdadeiro.⁽⁹⁾

Figura 1.2 - Representação esquemática de um capacitor de dupla camada elétrica.

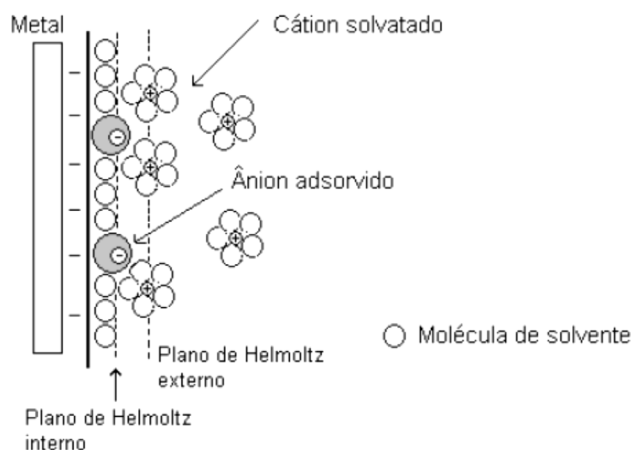


Fonte: O Autor

O armazenamento de energia elétrica baseia-se nesta separação das espécies carregadas na interface eletrodo/eletrólito da dupla camada, como mostra a Figura 1.3 a seguir. A densidade de carga máxima é acumulada na distância do plano de Helmholtz externo, isto é, no centro da atração eletrostática dos íons solvatados. A formação de duas camadas de carga oposta dá origem ao termo "dupla camada elétrica".⁽⁸⁾

¹ Reações eletroquímicas heterogêneas de transferência de carga que ocorrem na superfície eletrólito/eletrodo.

Figura 1.3 - Representação da dupla camada elétrica segundo o modelo de Grahm para capacitores eletroquímicos.



Fonte: CUNHA, F. O. V. D. **Desenvolvimento de redes de polímeros interpenetrantes (IPN) para a aplicação como eletrólito polimérico.** Tese (Doutorado em Engenharia) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, p. 200p. 2005.⁽⁸⁾

1.1.2 Pseudocapacitores

Nos pseudocapacitores, a maioria da carga é transferida na superfície ou perto da superfície do material sólido. As interações entre eletrodo e eletrólito envolvem reações Faradaicas, as quais podem ser descritas como reações de transferência de carga. A carga transferida nessas reações, e consequentemente a pseudocapacitância, é dependente do potencial aplicado ($C=dQ/dV$). Em resumo, três tipos de processos eletroquímicos podem ocorrer nos supercapacitores utilizando o mecanismo de pseudocapacitância:⁽¹⁰⁾

- Adsorção dos íons da superfície do eletrólito;
- Reações redox envolvendo íons do eletrólito;
- Dopagem e desdopagem do material eletroativo no eletrodo.

Os dois primeiros processos são basicamente de superfície e altamente dependentes da área superficial do eletrodo. O terceiro processo, que envolve material ativo condutor, é um processo de “*bulk*”, onde a capacitância específica do material não depende exclusivamente da área da superfície, embora seja necessária uma área relativamente alta e de otimizada estrutura de poros para que ocorra a distribuição dos íons do eletrólito no eletrodo. Neste caso, os eletrodos devem ter uma alta condutividade eletrônica para distribuir e coletar a corrente elétrica.⁽⁸⁾

Ambos os diferentes mecanismos de armazenamento de energia, dupla camada elétrica e pseudocapacitância, estão presentes em um supercapacitor, porém, somente um dos mecanismos irá contribuir efetivamente para o comportamento capacitivo (capacitância) do

material, enquanto o outro será praticamente negligenciável. Qual mecanismo irá de fato ocorrer depende unicamente dos materiais usados em seus eletrodos.

1.1.3 Eletrodos e Seus Materiais Constituintes

A tecnologia de supercapacitores tem passado por um crescimento expressivo em termos de aumento de desempenho devido à descoberta de novos materiais de eletrodos, especialmente, materiais nanoestruturados. Suas propriedades elétricas, mecânicas e de superfície incomuns, relacionadas às dimensões confinadas de tais materiais, tornam-os importantes constituintes de eletrodos para dispositivos de armazenamento de energia eletroquímica.^(11–13)

O desempenho dos supercapacitores é determinado principalmente pela atividade eletroquímica e pela cinética dos seus eletrodos. A fim de aumentar sua densidade de potência, é de fundamental necessidade melhorar a cinética de transporte de elétrons e íons tanto nos eletrodos quanto na interface eletrodo/eletrólito. Nesse contexto, eletrodos com otimização estrutural e geometria que levem à uma estrutura de poros adequada e boa condutividade elétrica, favorecem o mecanismo de armazenamento de carga, sendo altamente desejados.⁽⁶⁾

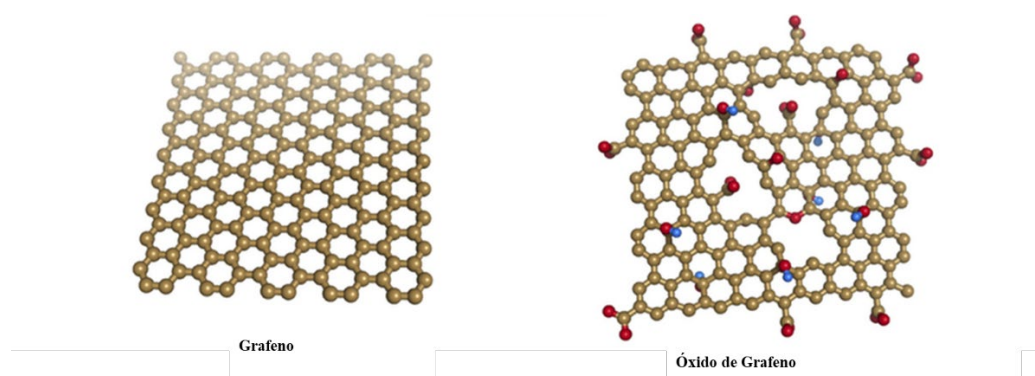
Com o desenvolvimento de novas técnicas de síntese, metodologias de caracterização e estratégias de montagem de eletrodos, uma grande variedade de materiais com propriedades específicas tem sido estudada, a fim de explorar seu grande potencial e aplicabilidade em supercapacitores de alto desempenho capacitivo. Estes estudos incluem principalmente alótropos de carbono^(14–16), polímeros condutores^(17,18) e óxidos de metais de transição.^(19,20)

Materiais à base de carbono são amplamente utilizados como eletrodos em supercapacitores devido a sua fácil acessibilidade, alta disponibilidade, boa capacidade de processamento, alta área superficial/porosidade, baixa resistividade elétrica, estabilidade mecânica, estabilidade físico-química e baixo custo. O armazenamento de energia nestes materiais, os quais incluem principalmente carbono ativado, nanotubos de carbono de parede única e múltipla, grafeno, aerogéis e carbono mesoporoso, se deve diretamente às cargas armazenadas na dupla camada elétrica formada na interface entre eletrodo e eletrólito⁽⁶⁾, atingindo valores de capacitância que varia entre 50-200 F g⁻¹ em eletrólitos aquosos e 30-100 F g⁻¹ em eletrólitos orgânicos.^(6,21,22)

Dentre os principais materiais de carbono utilizados, o grafeno tem recebido especial atenção devido às suas excelentes propriedades como alta área superficial, alta condutividade e capacitância e baixo custo de produção.^(6,22–24)

O grafeno é basicamente formado por uma monocamada bidimensional (2D) plana de átomos de carbono arranjados em uma estrutura de formato hexagonal, sendo literalmente uma folha de espessura monoatômica.⁽²⁵⁾ Sua estrutura eletrônica é resultante do tipo de ligação química que sua rede apresenta, hibridização sp^2 , em conjunto com seu arranjo espacial. O fenômeno de ressonância das ligações π das unidades hexagonais aromáticas formadoras da estrutura acarreta em um efeito de deslocalização de elétrons. A superposição de várias destas estruturas aromáticas com ligações π dá origem, às bandas π e π^* (em termos comparativos, semelhantes à banda de valência e a banda de condução em semicondutores, respectivamente), responsáveis pela maior parte das propriedades eletrônicas diferenciadas deste material.⁽²⁶⁾ Por exemplo, Stoller, M. D. et al. (2006)⁽⁵⁾ produziram supercapacitores baseados em eletrodos formados por grafeno de lamela única, apresentando com uma capacitância específica de 135 F g^{-1} em eletrólito aquoso, fato devido à sua alta condutividade e elevada área superficial efetiva. Ainda que as propriedades eletroquímicas do grafeno os tornem viáveis como materiais de eletrodos de supercapacitores, estudos relacionados ao grafeno são, em sua maioria, de natureza teórica, pois na prática suas propriedades acabam sendo modificadas devido à alta aleatoriedade de defeitos encontrados na superfície desse material, tais como grupos epóxi, álcoois, ácidos carboxílicos e vacâncias (espaços vazios em determinados pontos da estrutura), resultando no óxido de grafeno, Figura 1.4. Dependendo do grau de defeitos na superfície oxidada de grafeno, suas propriedades, principalmente a condutividade elétrica, podem ser drasticamente alteradas.^(6,27,28)

Figura 1.4 - Representação esquemática do Grafeno e Óxido de grafeno.



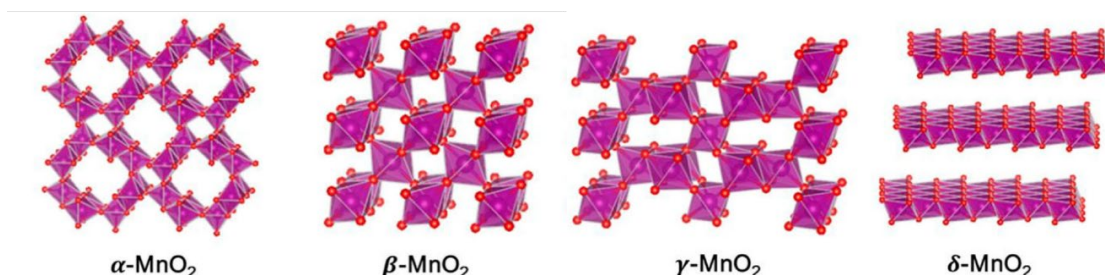
Fonte: Adaptado de RADIC, S. et al.; Competitive Binding of Natural Amphiphiles with Graphene Derivatives. *Scientific Reports*, v.3 (1), p.2273, 2013.⁽²⁹⁾

Como materiais eletroativos, os mais utilizados são os óxidos de metais de transição e polímeros condutores, nos quais a capacitância se origina a partir de processos de quimissorção ou reações redox na interface entre eletrólito/eletrodo. A maior atratividade dos óxidos de

metais se deve à ampla janela de potencial de operação, elevada estabilidade cíclica frente aos processos de carga e descarga e aos seus elevados valores de capacitância, provenientes de transferências multieletrônicas durante reações Faradaicas rápidas e reversíveis. O dióxido de rutênio (RuO_2), por exemplo, apresenta excelentes propriedades supercapacitivas, como alta capacitância específica prática ($> 700 \text{ F g}^{-1}$) e longa vida cíclica ($> 10^5$ ciclos carga/descarga). No entanto, sua raridade, toxicidade e alto custo acabam limitando drasticamente sua utilização. Como forma de contornar este problema, novos materiais ambientalmente corretos, de baixo custo e fácil processamento têm sido pesquisados. Dentre eles, o dióxido de manganês, MnO_2 , tem sido considerado como o óxido de metal de transição mais promissor para a nova geração de supercapacitores, dada sua elevada densidade de energia, baixo custo, abundância natural, baixa toxicidade e impacto ambiental e alta capacitância teórica, cerca de 1370 F g^{-1} .⁽⁶⁾

O MnO_2 pode existir tanto na forma amorfa quanto em diversas formas cristalinas, cujas variações estruturais dependem da interconectividade entre suas unidades básicas octaédricas de $[\text{MnO}_6]$. A combinação destes octaedros de $[\text{MnO}_6]$ fornece uma verdadeira “caixa de ferramentas”, a partir da qual se pode projetar, otimizar e sintetizar o MnO_2 específico para cada finalidade desejada. Os octaedros de $[\text{MnO}_6]$ podem compartilhar entre si vértices e arestas para formar cadeias maiores, que por sua vez podem ser ligadas a cadeias octaédricas vizinhas compartilhando cantos ou arestas. Esta combinação de unidades $[\text{MnO}_6]$ permite a construção de estruturas cristalinas de MnO_2 formadas por canais unidimensionais (1D), bidimensionais (2D) ou tridimensionais (3D), cuja diversidade é resultado dos diferentes tamanhos dos seus túneis internos, determinados pelo número de subunidades octaédricas, ($n \times m$). Estas estruturas cristalinas incluem principalmente o α - MnO_2 (2×2), β - MnO_2 (1×1), γ - MnO_2 (1×2 e 1×1) e δ - MnO_2 ($1 \times \infty$), Figura 1.5.^(30,31)

Figura 1.5 - Principais formas cristalinas do MnO_2



Fonte: SHIN, J.; SEO, J.K.; et al. A review on mechanistic understanding of MnO_2 in aqueous electrolyte for electrical energy storage systems. **International Materials Reviews**, p. 1–32, 2019.⁽³²⁾

Comumente, esses túneis do MnO_2 podem ser/estão preenchidos com cátions ou moléculas de água. Esta característica associado à transição reversível entre Mn(III) e Mn(IV)

permite que o MnO_2 seja usado como material relativamente ideal para armazenamento de energia eletroquímica. No entanto, estudos publicados até o momento indicam que, além da estrutura cristalina, a eficácia capacitiva do MnO_2 depende também diretamente da sua morfologia, porosidade, área superficial específica, condutividade elétrica e condutividade iônica através dos poros^(33,34) e, sendo assim, devido especialmente à sua baixa condutividade elétrica intrínseca e morfologia não otimizada, sua capacitância prática acaba sendo reduzida a um quinto ou um sexto de sua capacitância teórica.^(35,36)

Como forma de otimizar o processo de armazenamento de carga, uma das alternativas é a utilização MnO_2 de fase α -, a qual possui túneis unidimensionais (1-D) com tamanho 2x2 e morfologia no formato de “*nanowires*” (nanofios). Esta morfologia de diâmetro reduzido (30-100 nm)^(37,38) seria capaz de oferecer uma maior área superficial específica para o acesso dos íons do eletrólito, maior quantidade de sítios ativos para o processo de transferência de carga superficial e redução na distância difusional para os transportadores de carga no interior da estrutura. Além disso, o maior diâmetro dos túneis internos apresentados pelo α - MnO_2 seriam capazes de facilitar o processo de difusão iônica pelo interior da estrutura cristalina, favorecendo o aumento da condutividade iônica e das taxas de carga e descarga do eletrodo. Por consequência, poderia levar a um aumento do limitado uso superficial deste material pseudocapacitivo, onde o maior acesso de íons a camadas mais internas da estrutura, acarretaria em um aumento na quantidade de sítios ativos de adsorção para os íons do eletrólito, resultando em um aumento nos valores de capacitância.

Polímeros condutores se apresentam como outro tipo de material capaz de fornecer cargas Faradaicas, e assim promissores para a construção de eletrodos de supercapacitores, citando principalmente a Polianilina (PAni), polipirrol (PPy) e poly(3,4-etilenodioxítiofeno) (PEDOT).^(28,39,40) Dentre estes, a polianilina (PAni) tem sido a mais intensamente investigada devido ao seu baixo custo e facilidade de síntese, rapidez no processo de dopagem e desdopagem, alta condutividade, porosidade e estabilidade química, e elevada área superficial.⁽⁴¹⁻⁴⁷⁾ Quanto maior sua porosidade e área superficial, maior a capacidade de armazenamento de carga tanto através do mecanismo de dupla camada quanto do acesso mais efetivo do eletrólito ao eletrodo em mecanismos redox.⁽⁴⁸⁾

Pesquisas anteriores mostraram que as propriedades eletroquímicas de cada material acima citado, se separadamente aplicados como eletrodos em supercapacitores, são limitadas por suas próprias deficiências estruturais. Por exemplo, embora os materiais de carbono apresentem excelentes propriedades, incluindo alta condutividade elétrica, alta área superficial, boas propriedades mecânicas e estabilidade química, eletrodos construídos exclusivamente de

grafeno, nanotubos de carbono ou carbono ativado agem somente como um suporte estável de alta área superficial sem nenhuma propriedade redox, mostrando assim uma baixa capacitância específica relativa.^(49–53) Polímeros condutores apresentam alta condutividade elétrica, porosidade e flexibilidade morfológica, no entanto, a expansão e contração de sua estrutura durante os processos de dopagem e desdopagem ocasionam a degradação mecânica do eletrodo, acarretando na redução de sua eficiência capacitiva e comportamento cíclico, restringindo sua aplicação pura como eletrodo de supercapacitores.⁽⁵⁴⁾ Além disso, mesmo o MnO_2 como um dos mais promissores materiais pseudocapacitivos devido à sua alta capacitância teórica, baixo custo, baixo impacto ambiental e abundância natural, revisões literárias sobre eletrodos produzidos somente com MnO_2 mostraram que alguns pontos críticos desse material são sua limitada condutividade elétrica e densa morfologia⁽³³⁾, impedindo sua esperada alta performance.

Com o objetivo de superar estas desvantagens e otimizar as propriedades eletroquímicas destes materiais, a formação de compósitos binários pela combinação de materiais de carbono/polímeros condutores e materiais de carbono/ MnO_2 , tem sido largamente estudado, demonstrando uma ampla melhora no comportamento capacitivo dos eletrodos.^(18,40,51,55–57) Nesses compósitos, o substrato de carbono atua como uma rede condutora altamente porosa, que otimiza o acesso de íons e elétrons às superfícies ativas dos polímeros e/ou óxidos metálicos.

Basicamente, utilizando uma estratégia de suporte, o MnO_2 poderia ser dispersado em uma ampla área superficial, reduzindo seu crescimento de forma aglomerada e densa morfologia, garantindo assim uma maior utilização deste material ativo. Uma característica importante deste crescimento suportado em um substrato é a capacidade de formar uma rede tridimensional condutora e porosa capaz de auxiliar efetivamente a transferência de elétrons e o transporte de íons do eletrólito através do MnO_2 .⁽⁵⁸⁾ Por exemplo, Zhang, Li et al (2009)⁽⁵⁹⁾ obtiveram um voltamograma de formato perfeitamente retangular e uma capacitância volumétrica de 253 F cm^{-3} a partir de um eletrodo formado pelo compósito binário carbono ativo/ MnO_2 . Lee, Chia Y. e colaboradores, (2005)⁽⁶⁰⁾ produziram eletrodos compostos por MnO_2 suportados em NTC, atingindo uma capacitância específica de 415 F g^{-1} , onde o alto valor observado foi atribuído ao fato dos NTC serem capazes de fornecer alta área superficial para o crescimento do óxido, caminhos condutores de elétrons, e ainda formar uma rede de mesoporos abertos acessíveis ao eletrólito. Li, L. et al. (2010)⁽⁶¹⁾ observaram em seus estudos que o recobrimento parcial das superfícies de NTC de paredes múltiplas por partículas de $\alpha\text{-MnO}_2$, utilizando um processo hidrotermal, foi capaz de produzir eletrodos com capacitância

específica de 550 F g^{-1} com retenção de 90% após 1500 ciclos. Sharma, Raj K. et al (2007)⁽⁶²⁾, utilizando um eletrodo formado por MnO_2 /Carbono ativo, conseguiram um desempenho altamente estável com retenção de aprox. 100% da capacitância mesmo após 10000 ciclos. Em sua pesquisa sobre efeito sinérgico entre MnO_2 e substrato de carbono, Yan, J. e colaboradores (2010)⁽⁶³⁾ prepararam compósitos formados por grafeno e MnO_2 (22%/78% em massa), formados pela reação redox entre grafeno e permanganato de potássio sob irradiação por micro-ondas, cujo eletrodo apresentou uma capacitância específica de 310 F g^{-1} ; três vezes maior que grafeno puro (104 F g^{-1}) e MnO_2 do tipo birnessita (103 F g^{-1}). O desempenho eletroquímico aprimorado foi atribuído ao aumento da condutividade do eletrodo na presença de rede de grafeno, ao aumento da área interfacial efetiva entre o MnO_2 e o eletrólito, bem como à área de contato entre o MnO_2 e o grafeno. Em resumo, a fim de alcançar altas densidades de energia e de potência para aplicações em supercapacitores, eletrodos baseados em MnO_2 podem ser modificados através do depósito do óxido em substratos de carbono com altas áreas superficiais, mesoporos altamente ordenados e alta condutividade elétrica. Esta combinação do MnO_2 com materiais como grafite, NTCs e grafeno, pode melhorar a condutividade eletrônica do eletrodo, ampliar a janela de potencial de trabalho e garantir uma utilização eficaz de todo o MnO_2 presente no eletrodo. Como resultado, os eletrodos compósitos podem exibir capacitâncias específicas mais altas, elevadas densidades de energia e de potência, longa vida cíclica e maior retenção capacitiva.

No que se refere aos eletrodos compósitos formados por polímeros condutores, a adição de carbono também é considerada uma solução eficaz para melhorar as propriedades mecânicas e eletroquímicas dos eletrodos. Por exemplo, Li, T. et al (2020)⁽⁶⁴⁾ sintetizaram diversos eletrodos compósitos formados por grafeno e polianilina apresentando capacitâncias específicas de até 1701 F g^{-1} em velocidade de varredura de 5 mV s^{-1} , com retenção mínima de 60% após 4000 ciclos de carga e descarga. Li, J. et al (2019)⁽⁶⁵⁾ publicaram resultados onde atingiram capacitância específica de 578 F g^{-1} em densidade de corrente de 1 A g^{-1} e retenção de 93% após 10000 ciclos ao sintetizar um eletrodo compósito formado por grafeno e nano fibras de polianilina. A utilização de nanotubos de carbono também pode melhorar significativamente a estabilidade cíclica da PANi em compósitos, resultando em apenas 5% de perda de sua capacitância específica inicial após 1000 ciclos. Zhang et al. (2008)⁽⁶⁶⁾ produziram um eletrodo formado por PANi/NTC com alta área superficial, estrutura altamente porosa e elevada condutividade elétrica, obtendo valores de capacitância específica de 1030 F g^{-1} , retenção de 95% mesmo sob corrente de 118 A g^{-1} e alta estabilidade cíclica, perdendo apenas 5,5% de capacitância após 5000 ciclos. Este resultado foi atribuído as excelentes propriedades

mecânicas dos nanotubos de carbono como substrato, capaz de reduzir a degradação da PANi causada pelas alterações de volume durante os processos cíclicos de carga e descarga.

Com base na observação dos estudos sobre o papel dos substratos de carbono nos compósitos, alguns pontos podem ser destacados:

2. A rede condutora composta pelos materiais de carbono condutor permite um transporte de carga eficiente no eletrodo compósito,
3. A elevada área superficial específica dos materiais de carbono auxilia na otimização da distribuição e garantem otimizada utilização dos materiais pseudocapacitivos dos eletrodos, conferindo maior capacitância específica;
4. A estrutura altamente porosa formada pela combinação dos materiais é capaz de melhorar a condutividade iônica dos eletrodos compósitos;
5. O uso de materiais de carbono com boas propriedades mecânicas pode reduzir a degradação cíclica dos eletrodos causada por problemas mecânicos, estruturais ou alterações de volume.

Neste contexto, a intenção do presente trabalho é sintetizar e caracterizar diferentes compósitos binários formados pela combinação proporcional em massa de óxido de grafeno eletroquimicamente esfoliado e MnO_2 de fase específica e ainda óxido de grafeno e polianilina em sua forma condutora. Produzindo diferentes compósitos de OG/ MnO_2 espera-se sintetizar o MnO_2 de modo eficaz em toda a superfície do óxido de grafeno, aumentando significativamente seu comportamento eletroquímico. Quanto aos compósitos OG/PANi, espera-se recobrir completamente a superfície do óxido de grafeno com uma camada fina desse polímero condutor, tanto melhorando a condutividade elétrica e iônica do óxido de grafeno como superando os efeitos da instabilidade mecânica da polianilina pela formação de conjugações interfaciais (π - π *stacking*) com o substrato de carbono. A partir das sínteses e caracterizações espectroscópicas e eletroquímicas, é possível estabelecer otimizados parâmetros para a construção de um dispositivo protótipo e, sua produção em larga escala. Também, a caracterização do comportamento eletroquímico dos compósitos binários sintetizados sem a realização/introdução de qualquer modificação estrutural, é capaz de fornecer informações indispensáveis a respeito dos fatores capazes de influenciar seu comportamento capacitivo, como a eficiência/necessidade de alteração no design do eletrodo de trabalho e a necessidade de conferir modificações estruturais nos materiais produzidos, a fim de melhorar seu comportamento capacitivo.

Com a obtenção dos parâmetros de síntese e fatores capazes de afetar a capacitância dos materiais sintetizados, espera-se produzir um material de elevado desempenho capacitivo,

levando à uma real possibilidade de aplicação em dispositivos comercializáveis de armazenamento de energia, dada sua simplificada rota de síntese e seu baixo custo agregado.

CAPÍTULO 2 - SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS COMPOSTOS INDIVIDUAIS E COMPÓSITOS HÍBRIDOS BINÁRIOS FORMADOS POR ÓXIDO DE GRAFENO, MnO_2 E POLINANILINA

2.1 APRESENTAÇÃO

Supercapacitores são, essencialmente, dispositivos de armazenamento de energia eletroquímica compostos por dois eletrodos, um eletrólito e um separador, capaz de isolar eletricamente ambos os eletrodos. Seu desempenho possui alta correlação com as propriedades eletroquímicas dos materiais utilizados como eletrodos, capazes de definir o mecanismo de armazenamento de energia predominante; dupla camada elétrica (DCE) ou pseudocapacitivo. Considerado então o componente mais importante de um capacitor eletroquímico, a escolha do(s) material(ais) utilizado(s) como eletrodos é de vital importância para se obter um otimizado desempenho capacitivo.

Pesquisas recentes têm focado no desenvolvimento de eletrodos compósitos híbridos, combinando a alta estabilidade cíclica apresentada pelo mecanismo de DCE, com os altos valores de capacitância específica apresentados pelos materiais pseudocapacitivos.^(64,67-72) Como destaques aos materiais componentes de tais compósitos, o dióxido de manganês e a polianilina compõe a fração pseudocapacitiva, enquanto materiais de carbono de elevada área superficial complementam a fração de DCE.

No entanto mesmo os materiais acima apresentados carregam particularidades que refletem diretamente em seus comportamentos eletroquímicos. O MnO_2 , por exemplo, é capaz de existir em diferentes fases, resultando em diferentes estruturas cristalinas. Esta particularidade, controlada de modo geral pelo método de síntese, faz com que existam também alterações na estrutura de túneis internos do cristal, repercutindo diretamente em na intercalação dos íons do eletrólito e assim, em seu comportamento de armazenamento de carga. A polianilina, por sua vez, pode ser sintetizada em diversos graus de dopagem, fazendo com que apresente desde estruturas isolantes até formas condutoras estáveis desejadas. Materiais de carbono podem apresentar uma infinidade de alótropos e, a escolha de materiais com boas propriedades físicas, eletroquímicas, baixo custo e, se possível, facilidade e reprodutibilidade de síntese se tornam intensamente desejadas a fim de produzir eletrodos de alta eficiência e baixo custo.

Neste sentido, o Capítulo 2 apresenta a síntese e caracterização morfológica/estrutural de diferentes compósitos híbridos binários, formados por diversas combinações proporcionais

de Óxido de grafeno - produzido dentro do próprio grupo de pesquisa – com os materiais pseudocapacitivos dióxido de manganês e polianilina. Previamente à apresentação dos resultados obtidos para os compósitos binários, é apresentado o estudo morfológico e estrutural de cada um dos materiais de forma individual (aqui chamados materiais “puros”), a fim de elucidar suas propriedades e identificar suas eficiências capacitivas no que concerne suas aplicações como componentes de eletrodos de supercapacitores.

2.2 OBJETIVOS

O objetivo geral deste Capítulo 2 é sintetizar e caracterizar, utilizando técnicas espectroscópicas, os compostos individuais, óxido de grafeno, α -MnO₂ e polianilina (sal de esmeraldina), e os compósitos binários de diferentes proporções mássicas formados pela combinação entre OG/ α -MnO₂ e OG/PAni.

2.2.1 Objetivos Específicos

- i. Sintetizar eletroquimicamente o óxido de grafeno;
- ii. Sintetizar, via hidrotermal, dióxido de manganês (fase α);
- iii. Sintetizar, via química, a polianilina em sua forma sal de esmeraldina (condutora);
- iv. Sintetizar compósitos binários formados por OG/MnO₂ e OG/PAni, em diversas proporções mássicas para futura utilização como eletrodos em supercapacitores eletroquímicos;
- v. Caracterizar estrutural e morfológicamente os materiais obtidos utilizando as técnicas de Difractometria de raios X (DRX), Espalhamento Raman (RAMAN) e Microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo (MEV-FEG)

2.3 MATERIAL E MÉTODOS

2.3.1 Sínteses

2.3.1.1 Preparação do óxido de grafeno (OG)

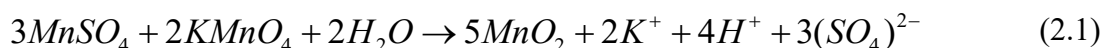
O óxido de grafeno utilizado neste trabalho foi particularmente obtido através do processo patenteado sob o número BR1020130194786 de titularidade da Universidade Estadual de Ponta Grossa. O processo consiste na exfoliação eletroquímica da porção gráfica de pilhas exauridas utilizando-se a aplicação de potencial eletroquímico controlado. O procedimento de síntese basicamente se resume a:

- 1 – Esfoliação eletroquímica da porção gráfica de pilhas exauridas;
- 2 – Filtração, lavagem com H₂O destilada e secagem do pó obtido em estufa a 60° C durante 24 horas;
- 3 – Extração por Soxhlet utilizando hexano durante 72 horas.
- 4 – Secagem em estufa a 60° C durante 24 horas;
- 5 – Suspensão do pó em meio ácido e agitação durante 72 horas;
- 6 – Filtração, lavagem com H₂O destilada e secagem em estufa a 60° C durante 24 horas;
- 7 – Refluxo em *p*-xileno durante 72 horas;
- 8 – Secagem em estufa a 60° C durante 24 horas.

Ao final de todos os procedimentos obteve-se o óxido de grafeno na forma de um pó de coloração preto acinzentado.

2.3.1.2 Síntese da fase α do dióxido de manganês (MnO₂)

A fase α de dióxido de manganês foi sintetizada por via hidrotermal a partir de uma solução de sulfato de manganês (MnSO₄.4H₂O) utilizando como agente oxidante uma solução de permanganato de potássio (KMnO₄), tendo como base, a reação global representada pela equação 2.1 abaixo:



Na realização da síntese, a massa MnSO₄.H₂O foi dissolvida em 60 mL água ultrapura e mantida em agitação magnética, sobre a qual, foi integralmente adicionada uma solução de

KMnO₄ de concentração desejada. Após a adição do KMnO₄, a solução foi mantida em agitação durante 20 minutos e então transferida para um reator/autoclave de *Teflon*[®] (PTFE), o qual foi selado e aquecido a 160° C durante 12 horas. Após este período, o aquecimento foi desligado e o resfriamento do reator ocorreu naturalmente até temperatura ambiente. A solução foi então filtrada a vácuo e o pó obtido lavado exaustivamente com água destilada e seco em estufa a 60° C durante 18 horas.

2.3.1.3 Síntese da polianilina (PAni)

A síntese da PAni condutora, na forma de sal de esmeraldina, foi realizada a partir de uma solução ácida (pH 1) de anilina/HCl/NaCl, utilizando como agente oxidante uma solução de persulfato de amônio ((NH₄)₂S₂O₈).

Para todas as sínteses da PAni aplicadas neste trabalho, foi utilizada uma solução formada por HCl 1 mol L⁻¹/NaCl 3 mol L⁻¹ onde foi adicionado o volume desejado de anilina. Esta solução ácida de anilina foi então transferida para um frasco encamisado de duas vias, sendo mantida sob agitação constante e tendo sua temperatura reduzida à 0° C com a utilização de um banho termostático. Após atingir a temperatura desejada, foi integralmente adicionada sobre ela uma solução de persulfato de amônio (NH₄)₂S₂O₈ de concentração desejada. Feita a adição, a reação foi mantida sob agitação constante durante 18 horas. Ao término do período de reação a solução foi filtrada, o pó de coloração esverdeada obtido lavado com HCl 0,2 mol L⁻¹ e então mantido em estufa durante 18 horas a 60° C.

2.3.1.4 Síntese dos compósitos binários OG/MnO₂

Os compósitos binários OG/MnO₂ foram sintetizados na forma de pó em diferentes proporções em massa, de acordo com a Tabela 2.1 a seguir.

Tabela 2.1 - Proporções em massa dos compósitos binários OG/ α -MnO₂

Nome	Óxido de grafeno	MnO ₂
OG/MnO ₂ 75/25	75%	25%
OG/MnO ₂ 50/50	50%	50%
OG/MnO ₂ 25/75	25%	75%

Para a síntese dos compósitos binários OG/MnO₂, inicialmente a massa desejada de óxido de grafeno foi adicionada em 60 mL de uma solução 0,5 mol L⁻¹ de NaOH e aquecida, sob agitação, até aprox. 60° C durante 20 minutos. Após este tempo, a suspensão foi neutralizada até pH 7 com a utilização de ácido sulfúrico concentrado (H₂SO₄ conc.) e então a massa desejada de MnSO₄.H₂O foi integralmente adicionada à mesma. A nova suspensão composta por OG/MnSO₄ foi mantida sob agitação durante 20 minutos para que os íons Mn²⁺ fossem ancorados de modo otimizado aos grupos funcionais oxidados da superfície do óxido de grafeno. Após este tempo, segue-se o mesmo procedimento já detalhado na seção 2.3.1.2 para a síntese do α-MnO₂.

2.3.1.5 Síntese dos compósitos binários OG/PAni

Da mesma forma já apresentada para os compósitos OG/MnO₂, os compósitos binários OG/PAni também foram sintetizados em diferentes proporções mássicas. A Tabela 2.2 apresenta os parâmetros definidos para as diferentes sínteses proporcionais do compósito binário baseado em óxido de grafeno e polianilina:

Tabela 2.2 - Proporções em massa dos compósitos binários OG/PAni

Nome	Óxido de grafeno	PAni
OG/PAni 75/25	75%	25%
OG/PAni 50/50	50%	50%
OG/PAni 25/75	25%	75%

As etapas de síntese dos compósitos binários formados por óxido de grafeno e polianilina foram basicamente protocolos já realizados em sínteses anteriores, sejam elas dos materiais na sua forma pura ou compósitos. Inicialmente, foi feita a ressuspensão do pó de óxido de grafeno em meio aquoso básico, de modo idêntico ao utilizado para os compósitos binários OG/MnO₂. Esta suspensão foi então transferida para um frasco encamisado de duas vias, mantida sob agitação constante e teve sua temperatura reduzida a 0° C utilizando um banho termostático. Ao atingir a temperatura de 0° C, a suspensão foi acidificada com ácido clorídrico concentrado (HCl conc) de modo a formar uma solução de concentração 1 mol L⁻¹. Cloreto de sódio (NaCl) também foi adicionado em quantidade suficiente para produzir uma solução de concentração 3 mol L⁻¹ e então, a quantidade desejada de monômeros de anilina foi adicionada. Essa nova suspensão formada por OG + anilina foi então lentamente oxidada pela adição via

gotejamento de uma solução de $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ de concentração determinada pela estequiometria da reação. Após o final da adição, a reação foi mantida sob agitação durante 18 horas, sendo então filtrada e o pó obtido lavado com HCl $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ e colocado em estufa a 60°C durante 18 horas.

2.3.2 Caracterizações Estruturais e Morfológicas

2.3.2.1 Difratometria de raios X (DRX)

A fim de determinar a estrutura cristalina dos compósitos e identificar a presença dos materiais constituintes através de seus picos de difração característicos, as amostras na forma de pó foram submetidas à análise de DRX utilizando-se um difratômetro Rigaku (Ultima IV) operando com radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$), em voltagem de 40 kV e corrente de 30 mA. A obtenção das intensidades dos picos de difração em função dos ângulos 2θ foi realizada no modo *step scan* (passo / tempo) com passo de $0,01^\circ$, velocidade de $2^\circ/\text{min}$ e intervalo de $5^\circ \leq 2\theta \leq 120^\circ$. As fendas de divergência e espalhamento utilizadas foram de $2,00^\circ$ e a fenda de recebimento de 0,30 mm.

2.3.2.2 Espectroscopia de espalhamento Raman (RAMAN)

Os espectros de espalhamento Raman foram obtidos a partir de um espectrômetro Raman acoplado a um microscópio ótico da marca BRUKER, modelo Senterra, utilizado um laser de 532 nm, objetiva de 20 X e potência de 20 mW. Varreu-se uma faixa espectral de 4000 cm^{-1} a 100 cm^{-1} com resolução de $0,5 \text{ cm}^{-1}$ e fendas de $50 \times 1000 \text{ }\mu\text{m}$. Foram feitas aquisições utilizando 5 acumulações de 30 segundos, totalizando 150 segundos de exposição por amostra.

2.3.2.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

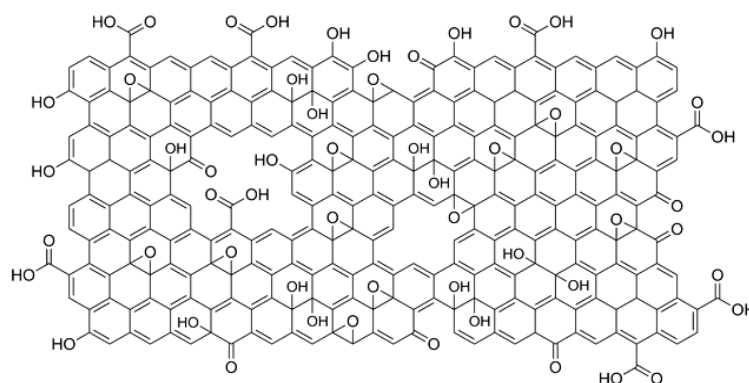
Para a análise da morfologia das superfícies das amostras, foram realizadas análises de microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (MEV-FEG) utilizando um microscópio Tescan, modelo Mira 3 LM, em diferentes níveis de ampliação.

2.4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Previamente à realização de qualquer uma das sínteses descritas neste trabalho, foi realizado o processo de obtenção do óxido de grafeno descrito na patente de número BR1020130194786.

Em acordo com Hou, Y. et al., (2010)⁽¹⁾, embora ainda não seja completamente conhecido o mecanismo de formação do MnO_2 sobre superfícies de carbono, sugere-se que grupos funcionais contendo oxigênio presentes na matriz de carbono possam atuar como locais de ancoramento ou sítios de nucleação para o crescimento do dióxido, Figura 2.1.

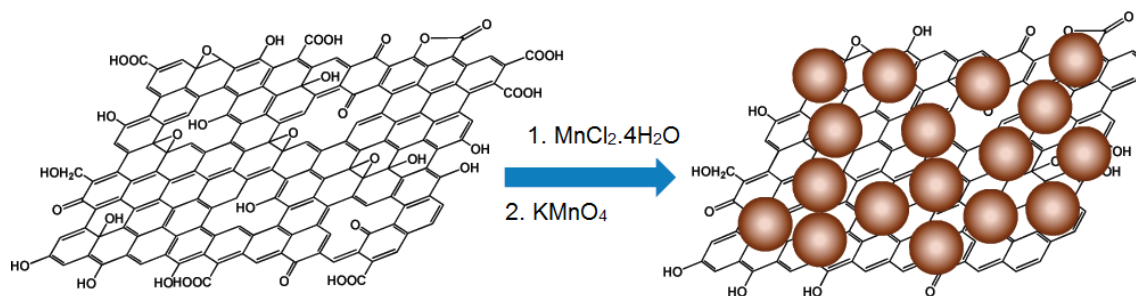
Figura 2.1 - Grupos funcionais contendo oxigênio presentes na superfície da matriz oxidada de carbono.



Fonte: Sigma Aldrich® - Disponível em http://www.sigmaaldrich.com/content/dam/sigma-aldrich/structure2/178/a_____763705.eps/_jcr_content/renditions/large.png. Acesso dia 08/10/2016.

Sendo o sulfato de manganês ($\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) um dos reagentes precursores na síntese do MnO_2 , os íons Mn^{2+} em solução são preferencialmente adsorvidos nesses sítios devido à força eletrostática entre os íons Mn^{2+} e a polaridade dos grupos funcionais contendo oxigênio localizados na superfície do substrato de carbono. Em sequência, os íons Mn^{2+} ancorados são oxidados à Mn^{4+} pela adição de permanganato de potássio (KMnO_4), formando MnO_2 sobre a superfície da matriz de carbono, Figura 2.2.

Figura 2.2 - Crescimento do MnO_2 sobre a superfície do carbono oxidado.



Fonte: Adaptado de WANG, H. et al. Mn_3O_4 -Graphene Hybrid as a High-Capacity Anode Material for Lithium Ion Batteries. **Journal of American Chemical Society**, v. 132, p. 13978-13990, 2010.⁽⁷³⁾

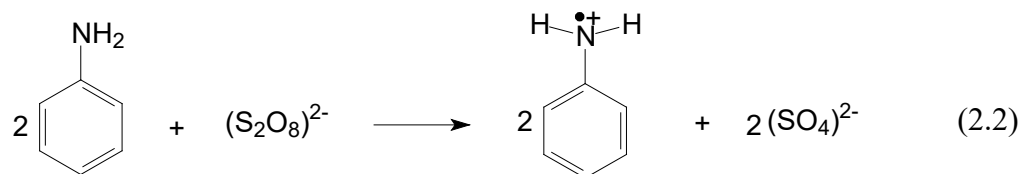
Nos casos de síntese da polianilina, foram utilizados meio ácido ($\text{pH}=1$) e presença de NaCl concentrado (3 mol L^{-1}) no meio reacional. O baixo valor de pH se justifica pelo desejo de sintetizar o polímero de polianilina na forma condutora, já que uma propriedade interessante da PANi é apresentar diferentes níveis de oxidação e colorações quando se variam os valores de pH do meio. Esta propriedade pode ser visualizada na Tabela 2.3 abaixo.

Tabela 2.3 - Diferentes estados de oxidação, estrutura, cor e propriedades da polianilina.

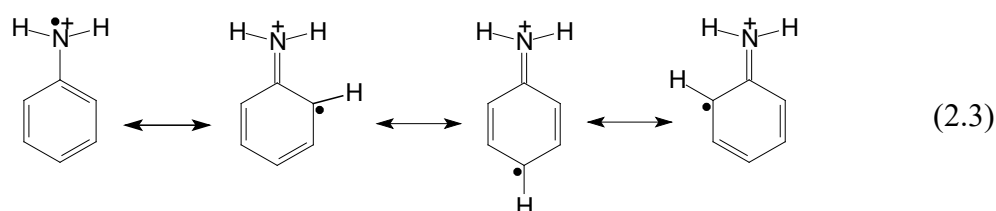
Estado de oxidação	Estrutura	Cor	Característica
Leucoesmeraldina		Amarela 	Isolante Completamente reduzida
Sal de esmeraldina		Verde 	Condutora Parcialmente oxidada
Base Esmeraldina		Azul 	Isolante Parcialmente oxidada
Pernigranilina		Púrpura 	Isolante Completamente oxidada

Fonte: Adaptado de FREITAS, P. S. D. **Síntese da polianilina em escala piloto e seu processamento**. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Estadual de Campinas. Campinas, SP, p. 63p. 2000.⁽⁷⁴⁾

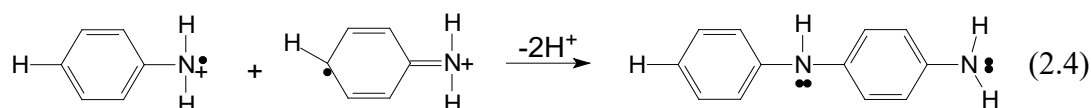
O primeiro passo na oxidação da anilina é a formação do cátion radical:



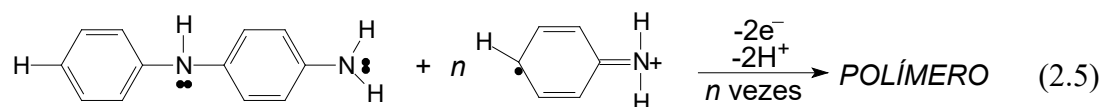
O cátion radical formado é estabilizado por ressonância:



A etapa seguinte, acoplamento de dois cátions radicais e formação do dímero, é dependente do pH e do meio de reação. Em meio ácido e baixas temperaturas ocorre preferencialmente o acoplamento em *para*:



Após o processo de acoplamento, a polimerização tem continuação via oxidação do dímero formado e um novo acoplamento em *para* com outro cátion radical (ou outro dímero, trímero, etc.):

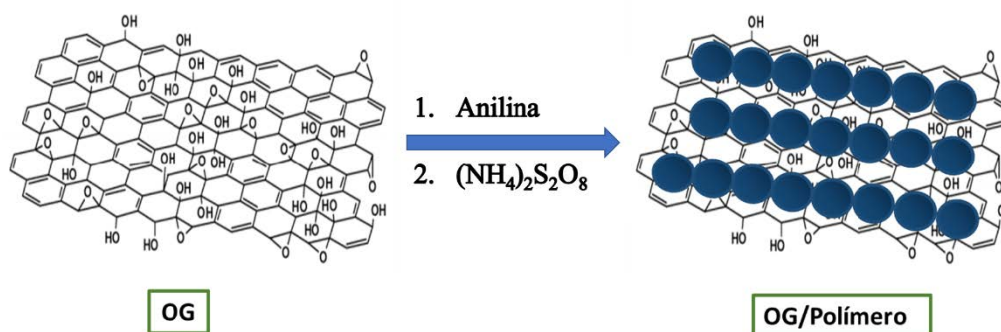


Fonte: Adaptado de FREITAS, P. S. D. **Síntese da polianilina em escala piloto e seu processamento**. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Estadual de Campinas. Campinas, SP, p. 63p. 2000.⁽⁷⁴⁾

O processo segue n vezes, sempre através da oxidação do oligômero já formado e o acoplamento com um novo cátion radical ou outros oligômeros oxidados. Inicialmente, a anilina foi adicionada ao meio reacional para que houvesse uma prévia interação eletrostática entre os monômeros e os grupos oxidados presentes na superfície da matriz de óxido de grafeno. Em sequência, a oxidação e acoplamento dos monômeros/oligômeros foi realizada pela adição de

$(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, produzindo a polianilina acoplada sobre a superfície do OG, cujo binário está esquematicamente representado na Figura 2.3 abaixo.

Figura 2.3 - Esquema representativo da polimerização química in situ da anilina sobre a matriz oxidada de grafeno.



Fonte: O autor

A PANi condutora de elétrons (sal de esmeraldina - verde), é produto do acoplamento 1,4- de unidades monoméricas de anilina.⁽⁷⁴⁾ Segundo Lux, F. (1994)⁽⁷⁵⁾, tanto química como eletroquimicamente, esta reação de acoplamento é dominante em meio ácido (pH 0-1). Se o pH do meio for aumentado começam a predominar as estruturas isolantes e, devido a isso, as amostras deste polímero foram sintetizadas em meio ácido (HCl, pH 1), onde ao final se obtém a polianilina dopada com HCl.⁽⁷⁵⁾

A adição de sais ao meio reacional tem sido estudada com o objetivo de se melhorar as características da polianilina. A presença de quantidades razoáveis de sal no momento da polimerização da anilina à baixa temperatura causa um aumento da força iônica do meio, resultando em um polímero com maior massa molar e consequente menor solubilidade, proporcionando também um maior rendimento. A condutividade da PANi formada é diretamente proporcional à sua massa molar, devido ao aumento da sequência de ligações duplas conjugadas em uma mesma cadeia. Acredita-se que a adição de um sal inerte ao meio reacional blinda as cargas positivas dos sítios de crescimento da cadeia polimérica, facilitando a aproximação e adição do monômero (também carregado positivamente) à cadeia em crescimento.⁽⁷⁴⁾ Este sal também auxilia no controle da viscosidade do meio, impedindo que atinja valores demasiadamente altos capazes de suprimir a reação de polimerização.

Com a finalidade de identificar as características estruturais das amostras sintetizadas, as mesmas foram submetidas a caracterizações por DRX, RAMAN e MEV-FEG. Os resultados obtidos pelas diferentes análises são apresentados nas seções a seguir. No momento da caracterização espectroscópica somente são apresentados os resultados obtidos para os

compósitos binários OG/MnO₂ 50/50 e OG/PAni 50/50, visto sua representatividade dos demais. Todos os compósitos binários de diferentes proporções em massa serão apresentados individualmente no capítulo de caracterização eletroquímica.

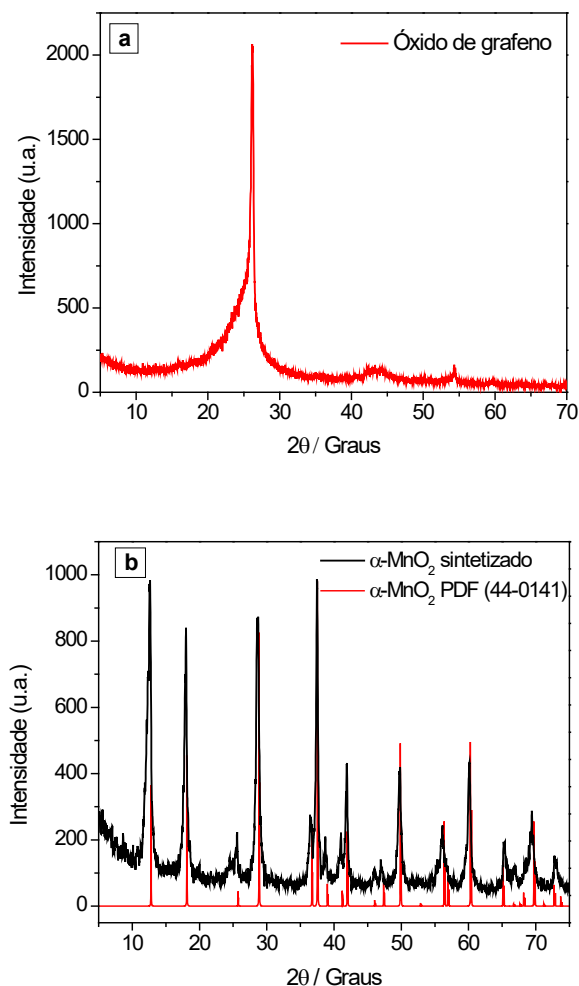
2.4.1 Difractometria de Raios X (DRX)

A análise de DRX permite determinar a existência de planos cristalográficos e perfis de difração característicos dos materiais analisados. Uma vez que ocorram modificações ou substituição dos padrões observados em comparação aos apresentados pela literatura referentes aos compostos de alta pureza, o material pode vir a perder suas propriedades e características desejadas. Os difratogramas apresentados pelas amostras de OG, MnO₂, PAni, e binários OG/MnO₂ e OG/PAni são apresentados nas Figuras 2.4 (a e b), 2.5 e 2.6 a seguir.

Para o óxido de grafeno (OG), Figura 2.4(a), a elevada intensidade do principal pico de difração em $2\theta = 26.2$ graus corresponde à reflexão do plano basal (002), indicando um elevado número de lamelas e um provável alto nível de ocorrência dos processos de *restacking* das ligações π das folhas (ou grupo de folhas) do óxido de grafeno, devido à um aumento nas interações de van der Waals ocasionadas pela remoção das camadas de solvatação proporcionadas pelo solvente utilizado, neste caso, água.

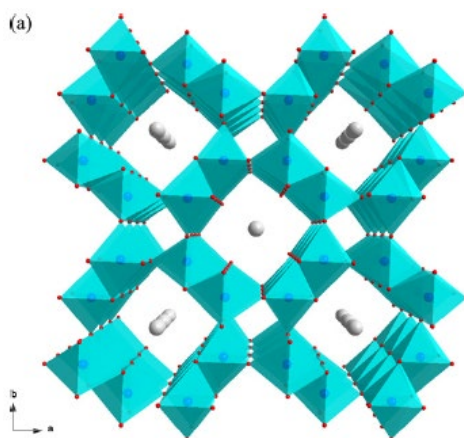
A amostra sintetizada de MnO₂, Figura 2.4(b), apresenta principais picos de difração em valores 2θ de aproximadamente 12.5°, 17.9 °, 28.6 °, 37.4 °, 41.9 °, 49.8 ° e 60.2 °, indexados aos planos cristalográficos (110), (200), (310), (211), (301), (411) e (521), respectivamente. Tais picos de difração correspondem perfeitamente com a forma tetragonal pura de α -MnO₂ (JCPDS n°. 44-0141), grupo espacial *I4/m*, com constantes de rede $a=0.97847\text{nm}$ e $c=0.28630\text{nm}$.^(76,77)

Figura 2.4 - Difratomogramas de raios X obtidos para o óxido de grafeno (a) e α -MnO₂ (b) sintetizados.



Cristais de α -MnO₂ possuem túneis 2x2, unidimensionais (1-D) ao longo do eixo c com espaçamento de 4,6 Å x 4,6 Å, formados por quatro conjuntos de duas unidades octaédricas de [MnO₆] interconectados entre si através de seus cantos, como apresentado na Figura 2.5 abaixo. Esta estrutura de túneis é estabilizada pela presença de água e/ou um pequeno número de íons (K⁺, Ba⁺ ou NH₄⁺) existentes em seu interior.^(78–80)

Figura 2.5 - Estrutura cristalográfica do α -MnO₂ (2 x 2)

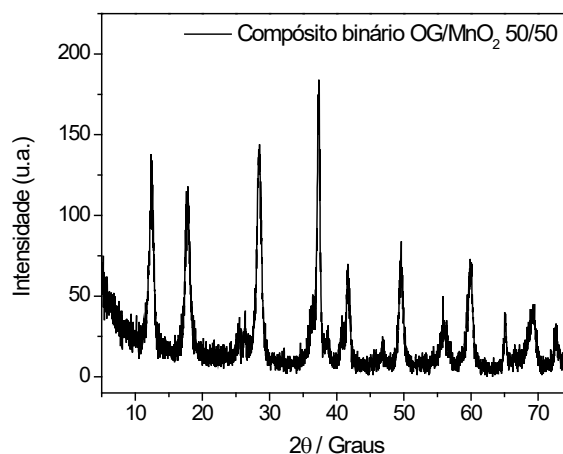


Fonte: Adaptado de Gao, T., Fjellvåg, H., & Norby, P. A comparison study on Raman scattering properties of α - and β -MnO₂. *Analytica Chimica Acta*, 648(2), 235–239, 2009⁽⁸¹⁾

Estudos publicados por Toupin, M. et al (2004)⁽⁸²⁾ e Simon, P. & Gogotsi, Y. (2008)⁽⁸³⁾ sugerem que o processo de armazenamento de carga no α -MnO₂ em eletrólitos aquosos ocorre majoritariamente na superfície do eletrodo ou em uma camada muito fina próxima a ela, respeitando basicamente dois mecanismos distintos, sendo a intercalação/desintercalação de prótons e cátions (Li⁺, Na⁺, K⁺, etc.) no interior da estrutura cristalina do MnO₂ durante a redução/oxidação respectivamente^(82–84), e, a adsorção/dessorção de cátions do eletrólito na superfície do eletrodo^(82,83,85); ambos os mecanismos envolvendo a mudança no estado de oxidação do Mn de 3+ para 4+. Dessa forma, como tanto prótons quanto cátions desempenham papel importante nos processos que fundamentam o armazenamento de carga. Cristais com túneis de maiores tamanhos como os apresentados pelo α -MnO₂ seriam, sobretudo, capazes de proporcionar uma melhora do processo de difusão iônica pelo *bulk* do material, com consequente aumento da condutividade iônica e das taxas de carga e descarga do eletrodo.⁽⁸⁶⁾ Ainda, o aumento da dimensão dos túneis, seria capaz de promover um aumento do limitado uso do material pseudocapacitivo através do maior acesso de íons a camadas mais internas do cristal, fornecendo uma maior quantidade de sítios ativos de adsorção iônica e, consequentemente, resultando em um aumento da magnitude da capacitância apresentada pelo eletrodo.⁽³⁶⁾

Quando o difratograma do composto binário OG/MnO₂ é estudado, Figura 2.6 abaixo, inicialmente pode-se observar que todos os picos apresentados combinam perfeitamente com o padrão de difração apresentado pelo α -MnO₂ puro (Figura 2.4(b)), fornecendo indício de que as folhas de óxido de grafeno estão, em grande extensão, recobertas pelas estruturas 1D de α -MnO₂, conhecidas como "*nanowires*".

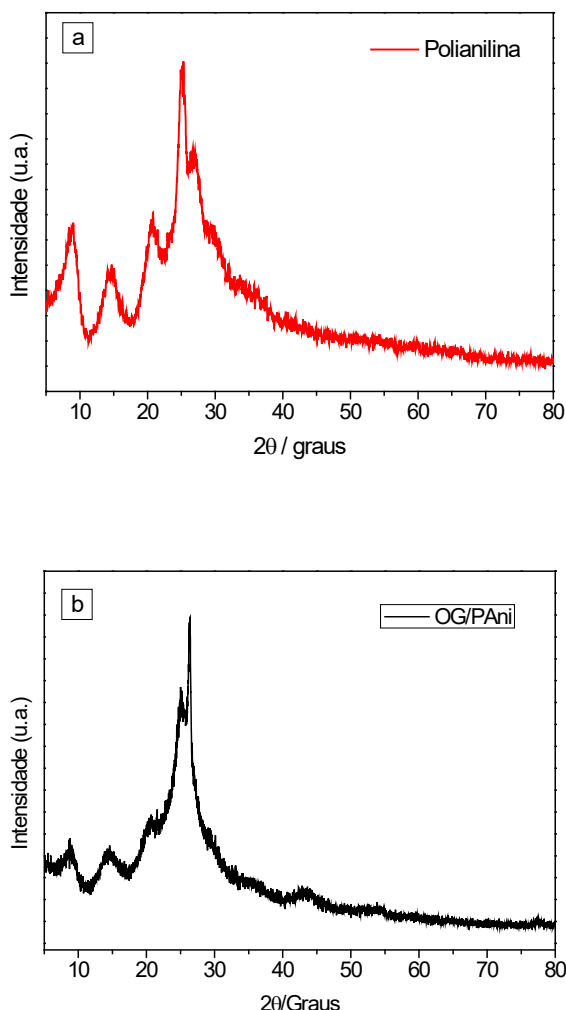
Figura 2.6 - Difratoograma de raios X obtido para o compósito binário OG/ α -MnO₂ 50/50



Ainda no difratograma OG/MnO₂, o pico em $2\theta = 26,2$ referente ao plano basal (002) do óxido de grafeno não pode ser claramente observado, indicando que a síntese do dióxido de manganês sobre a matriz oxidada do carbono, mesmo após a remoção do solvente, seria capaz de prevenir em alguma escala o processo de *restacking* das folhas de óxido de grafeno causado pelas interações de van der Waals, podendo levar a um aumento na área superficial do compósito e, conseqüentemente, no número de sítios ativos disponíveis para diferentes aplicações.^(35,87)

Os picos de difração obtidos na análise de DRX da amostra pura de PANi e compósito binário OG/PAni são apresentados nos difratogramas representados pelas Figura 2.7(a e b) abaixo. Consistente com o apresentado na literatura para os principais picos de difração da PANi na forma de sal de esmeraldina (condutora), todos os valores apresentados estão abaixo de $2\theta = 40,0^\circ$, mais especificamente observados em $2\theta = 9,2^\circ$, $15,0^\circ$, $20,7^\circ$, $25,2^\circ$, $27,0^\circ$ e $30,0^\circ$, os quatro primeiros valores de 2θ se referindo aos planos (300), (010), (001) e (110) respectivamente.^(88,89) Os picos do difratograma do compósito binário OG/PAni, Figura 2.7(b), em aproximadamente, $2\theta = 9,0^\circ$, $14,8^\circ$, $25,0^\circ$ e $26,3^\circ$, apresentam características que remetem tanto ao plano basal do óxido de grafeno quanto ao perfil de difração característico da polianilina sintetizada em sua forma isolada, indicando claramente a presença destes materiais no compósito sintetizado.

Figura 2.7 - Difratoograma obtido para a amostra sintetizada de PANi (a) e compósito binário OG/PAni 50/50 (b).



A cristalinidade e orientação dos polímeros condutores têm sido de grande interesse devido ao fato de que sistemas altamente ordenados podem exibir estados condutores como os apresentados pelos metais. Rahy, A. et al. (2008)⁽⁹⁰⁾ mostra que amostras de polianilina na forma de sal de esmeraldina sintetizadas pelo método químico apresentam um maior grau de cristalinidade (acima de 60%) que amostras sintetizadas eletroquimicamente (~5%), e, possuem difratogramas cujos padrões consistem de 3 principais picos de difração, localizados em aproximadamente $2\theta = 15^\circ$, 20° e 25° . De fato, na amostra de PANi sintetizada neste trabalho podem ser observados tais valores. Segundo Bandgar, D. K. et al. (2014)⁽⁹¹⁾, o pico em $2\theta = 25.2^\circ$ pode ser atribuído à periodicidade paralela entre as cadeias poliméricas, representando a distância entre planos de anéis de benzeno em cadeias adjacentes ou a distância de contato intercadeias. O pico apresentado em $2\theta = 9.2^\circ$ pode ser atribuído ao estado dopado da polianilina condutora.⁽⁹⁰⁾

De acordo com Zengin et al. (2007)⁽⁹²⁾, a PANi apresenta uma ordem cristalina de longo alcance (maior cristalinidade) quando são observados picos de difração mais agudos e, ordem cristalina de curto alcance (menor cristalinidade) ao mostrar picos de difração mais alargados. Ainda em seu trabalho, o autor observa que quando a PANi na forma de sal de esmeraldina é obtida em temperaturas negativas, a intensidade dos picos de difração e sua ordem cristalográfica é maior do que a da PANi sal de esmeraldina obtida em valores mais positivos, verificando uma relação entre a temperatura de síntese e a ordem cristalina do material obtido.

Um outro fator que justifica o uso da baixa temperatura é sua interferência na condutividade e rendimento da síntese, onde baixos valores tendem a favorecer a obtenção de polímeros com maior condutividade, efeito explicado por fatores termodinâmicos.⁽⁷⁴⁾ Durante a polimerização em solução, o número de combinações possíveis para a molécula de polímero ($\varpi_{\text{polímero}}$) é sempre menor do que para as unidades monoméricas formadoras deste polímero ($\varpi_{\text{monômero}}$), e pode ser relacionada à variação de entropia do sistema, ΔS , de acordo com a equação 2.6:

$$\Delta S = k \ln \frac{\varpi_{\text{polímero}}}{\varpi_{\text{monômero}}}, \quad (2.6)$$

onde ΔS é a variação de entropia do sistema, k é a constante de Boltzmann e ϖ as combinações possíveis para cada molécula dentro do sistema. Como ϖ será sempre menor para o produto (polímero) do que para os reagentes (monômeros), a variação de entropia do sistema será sempre menor que zero ($\Delta S < 0$).^(93,94) A equação 2.7 abaixo representa a variação de energia livre da reação, quanto mais negativa for a variação de energia livre (ΔG), mais favorecida será a reação de polimerização.

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S, \quad (2.7)$$

onde ΔH representa a variação de entalpia da reação. Como ΔS é sempre negativo, o termo $-T\Delta S$ será positivo, contribuindo para valores de ΔG menos negativos. Porém, reações em geral são termodinamicamente mais favorecidas quanto mais negativos forem seus valores de ΔG . Com a redução da temperatura (T) este termo é minimizado e assim a reação de polimerização é favorecida, contribuindo na formação de cadeias mais longas e consequentemente aumentando a condutividade do polímero sintetizado.^(74,93) Por este motivo, a temperatura

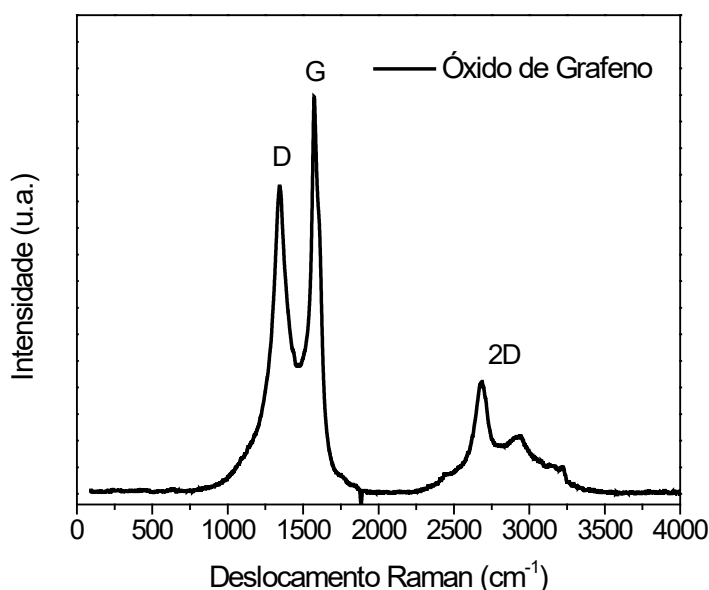
estabelecida para a síntese tanto do polímero em sua forma pura quanto para os seus compósitos foi de aproximadamente 0°C. Não se torna possível uma maior redução da temperatura devido à síntese ser realizada em meio aquoso, onde menores valores ocasionariam o congelamento do meio reacional.

2.4.2 Espectroscopia de Espalhamento Raman (RAMAN)

A espectroscopia de espalhamento Raman é uma das principais técnicas para investigar a estrutura química de materiais, em especial os que possuem hibridização sp^2 . Através dela é possível não só monitorar o andamento de uma síntese pela qualidade do material obtido como também retirar preciosas informações acerca da situação estrutural da rede cristalina.

A seguir, são apresentados os espectros de deslocamento Raman das amostras analisadas, fornecendo grande contribuição na elucidação estrutural dos materiais sintetizados.

Figura 2.8 - Espectro de deslocamento Raman do óxido de grafeno.

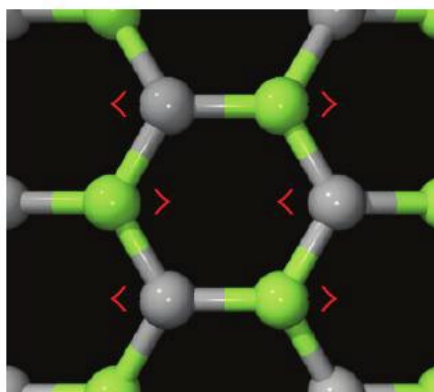


O espectro de deslocamento Raman do óxido de grafeno, Figura 2.8 acima, consiste de 3 principais bandas distintas, observadas no espectro em 1345, 1573 e 2685 cm^{-1} . Tais bandas são características de materiais de carbono e, denotadas como bandas "D", "G" e "2D" respectivamente, indicam a situação da estrutura química da matriz de carbono avaliada. A seguir, é apresentada a descrição resumida de cada uma delas.

Banda G

A banda G pode ocorrer em valores próximos de 1585 cm^{-1} e está relacionada ao estiramento das ligações C-C. Resulta basicamente das vibrações no plano dos carbonos sp^2 , sendo a principal assinatura para este tipo de carbono⁽⁹⁵⁾. Figura 2.9 abaixo.

Figura 2.9 - Modos de vibração da rede de carbono que dão origem à banda G.

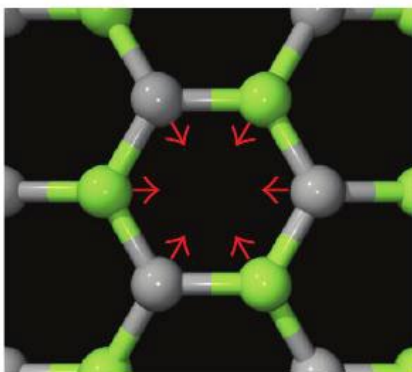


Fonte: JORIO, A., SAITO, R., DRESSELHAUS, G. E DRESSELHAUS, M. S. **Raman Spectroscopy in Graphene Related Systems**. Weinheim: WILEY-VCH, 2011.⁽⁹⁵⁾

Banda D

A banda D pode ocorrer entre 1250 cm^{-1} a 1400 cm^{-1} e surge do movimento de respiração da rede hexagonal de carbonos, Figura 2.10. Está intimamente relacionada à existência de desordem estrutural, ou seja, defeitos na rede como vacâncias, grupos funcionais, etc. A relação entre a área de D/G fornece informações sobre a quantidade de defeitos existentes no material, onde uma relação alta indica muitos defeitos e consequentemente, uma relação baixa, poucos defeitos.^(95,96)

Figura 2.10 - Modos de vibração da rede de carbonos que dão origem à banda D

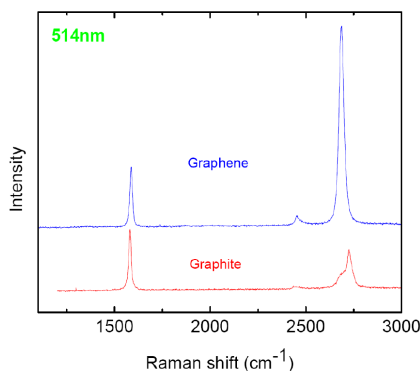


Fonte: JORIO, A., SAITO, R., DRESSELHAUS, G. E DRESSELHAUS, M. S. **Raman Spectroscopy in Graphene Related Systems**. Weinheim: WILEY-VCH, 2011.⁽⁹⁵⁾

Banda 2D

A banda 2D (também chamada de G' na química de nanotubos) pode ocorrer de 2500 a 2800 cm^{-1} e surge do resultado de processos vibracionais interlamelares, sendo pouco proeminentes em materiais desorganizados como o grafite, devido a este material conter um grande número de lamelas. Em materiais como o grafeno lamelar monoatômico, a banda 2D é quatro vezes maior do que a banda G, sendo estreita, intensa e simétrica, Figura 2.11. No entanto, se a matriz carbônica apresenta um maior número de lamelas e estas interagem entre si, como no óxido de grafeno, a banda 2D torna-se mais larga, menos simétrica e menos intensa. Portanto, a banda 2D é intimamente dependente do número de lamelas apresentado pelo material.⁽⁹⁵⁾

Figura 2.11 - Comparação entre as bandas 2D do grafeno e do grafite.

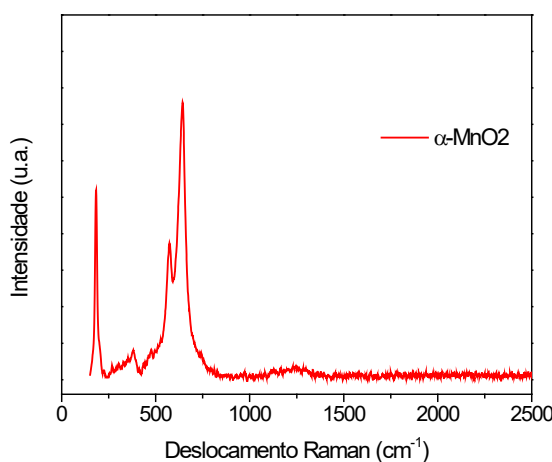


Fonte: MWAKIKUNGA, B. W., HILLIE, K. T. **Graphene synthesis, catalysis with transition metals and their interactions by laser photolysis - Graphene - Synthesis, Characterization, Properties and Applications**, IntechOpen, 2011.⁽⁹⁷⁾

Em resumo, a banda D é a assinatura Raman para deslocamento atômico sp^2 , sendo altamente relacionado à respiração da rede hexagonal de carbonos. A banda G é originada pela vibração de estiramento dos carbonos sp^2 e a banda 2D é característica para carbonos sp^2 de interação lamelar, podendo ser utilizada na quantificação do número de lamelas de grafeno e da ordem de *stacking*; em grafenos de poucas camadas a materiais grafiticos.

Para o α - MnO_2 , Figura 2.12, o espectro de deslocamento Raman obtido apresenta 3 bandas principais, localizadas em 182, 568 e 641 cm^{-1} além de mais 3 bandas de menor intensidade localizadas em 477, 380, e 745 cm^{-1} , todas sendo características da fase α - de MnO_2 . Todas as bandas são atribuídas às diferentes vibrações da rede de Mn-O nas cadeias octaédricas de $[MnO_6]$, sendo consistentes com trabalhos anteriores apresentados pela literatura sobre materiais compostos pela fase α - de MnO_2 .^(81,98–100)

Figura 2.12 - Espectro de deslocamento Raman do α - MnO_2

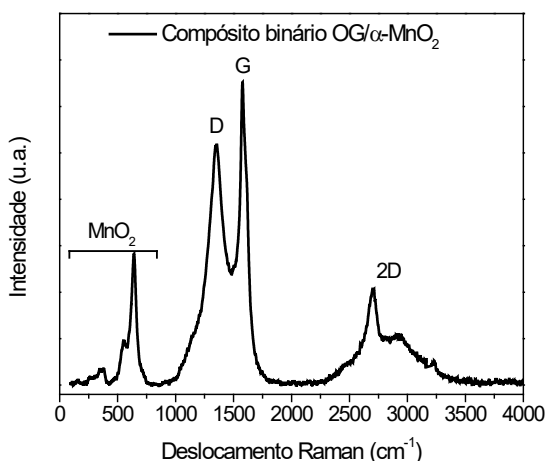


As bandas intensas de mais alta frequência, observadas em 568 e 641 cm^{-1} e demais bandas fracas entre 500-750 cm^{-1} são atribuídas às vibrações de estiramento simétrico da ligação Mn-O no octaedro de $[MnO_6]$ e são relacionadas a modos espectroscópicos que indicam uma estrutura tetragonal bem desenvolvida com um espaço intersticial que consiste em túneis $[2 \times 2]$.^(99,101) A banda Raman de alta intensidade em 182 cm^{-1} e demais bandas fracas em frequências menores que 500 cm^{-1} , são atribuídas a vibrações de deformação angular das cadeias de Mn-O-Mn na estrutura octaédrica de $[MnO_6]$. Todas as bandas Raman obtidas e acima descritas elucidam a formação da estrutura cristalina de α - MnO_2 .⁽¹⁰¹⁾

O espectro de deslocamento Raman do composto OG/ α - MnO_2 , Figura 2.13 abaixo, se mostra como uma sobreposição dos espectros de seus materiais componentes puros, apresentando tanto as bandas D, G e 2D características do óxido de grafeno, quanto bandas adicionais em números de onda mais baixos, que combinam perfeitamente com as bandas

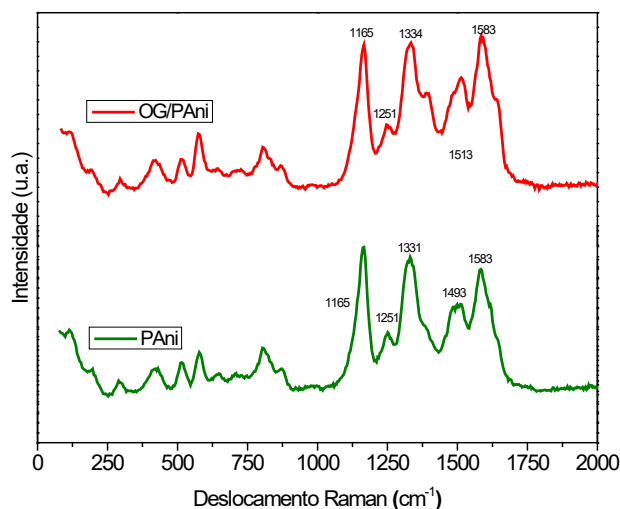
obtidas no espectro Raman da estrutura cristalina do α -MnO₂ puro, indicando a eficiente formação da estrutura de MnO₂ desejada sobre o substrato de óxido de grafeno, comprovada pela presença destes dois materiais na estrutura do compósito.

Figura 2.13 - Espectro de deslocamento Raman do compósito binário OG/ α -MnO₂ 50/50



Os espectros de deslocamento Raman obtidos para a PANi e compósito binário OG/PAni são apresentados abaixo na Figura 2.14. Sua análise confirma que a polianilina obtida nas amostras, tanto em sua forma pura quanto em participação percentual no compósito, encontra-se na forma de sal de esmeraldina, sua forma condutora. Suas principais bandas aparecem em 1165 cm⁻¹, correspondente às deformações C-H em anéis quínoídes, e em 1331 cm⁻¹, atribuída ao estiramento da ligação C-NH⁺ do cátion radical. Alguns trabalhos descrevem que essa última banda citada desdobra-se em duas, em aproximadamente 1339 e 1323 cm⁻¹, quando as cadeias de polianilina estão menos organizadas. Tal fato não foi observado nos espectros obtidos para PANi e para o compósito de OG/PAni, indicando assim, alto grau de organização das cadeias poliméricas. Observa-se também uma banda em 1493 cm⁻¹ atribuída ao estiramento C=C do anel benzênico e em 1583 cm⁻¹, atribuída ao estiramento C-C de anéis quínoídes.^(89,91,102)

Figura 2.14 - Espectros de espalhamento Raman referentes à PANi, ao OG e OG/PAni



Ainda na Figura 2.14, no que se refere ao espectro do compósito binário OG/PAni, observa-se uma maior característica do polímero condutor em relação ao perfil do óxido de grafeno, provavelmente devido aos seguintes fatores: Alta relação massa/volume da PANi em comparação ao OG – apresentando um grande volume em relação ao OG quando utilizada a mesma massa - ao efetivo recobrimento das folhas de OG pela matriz polimérica e à profundidade de penetração do laser utilizado. Tal fato apresenta grande importância quando se objetiva a síntese de compósitos para aplicação em eletrodos de supercapacitores, pois esse recobrimento efetivo seria capaz de aumentar a área ativa do eletrodo e otimizar o processo de percolação do eletrólito através material ativo, visto a alta porosidade da matriz polimérica.

Os resultados observados pela caracterização Raman dos materiais analisados auxiliam na confirmação da síntese dos materiais em suas estruturas desejadas e, sua presença estrutural na formação dos compósitos binários propostos.

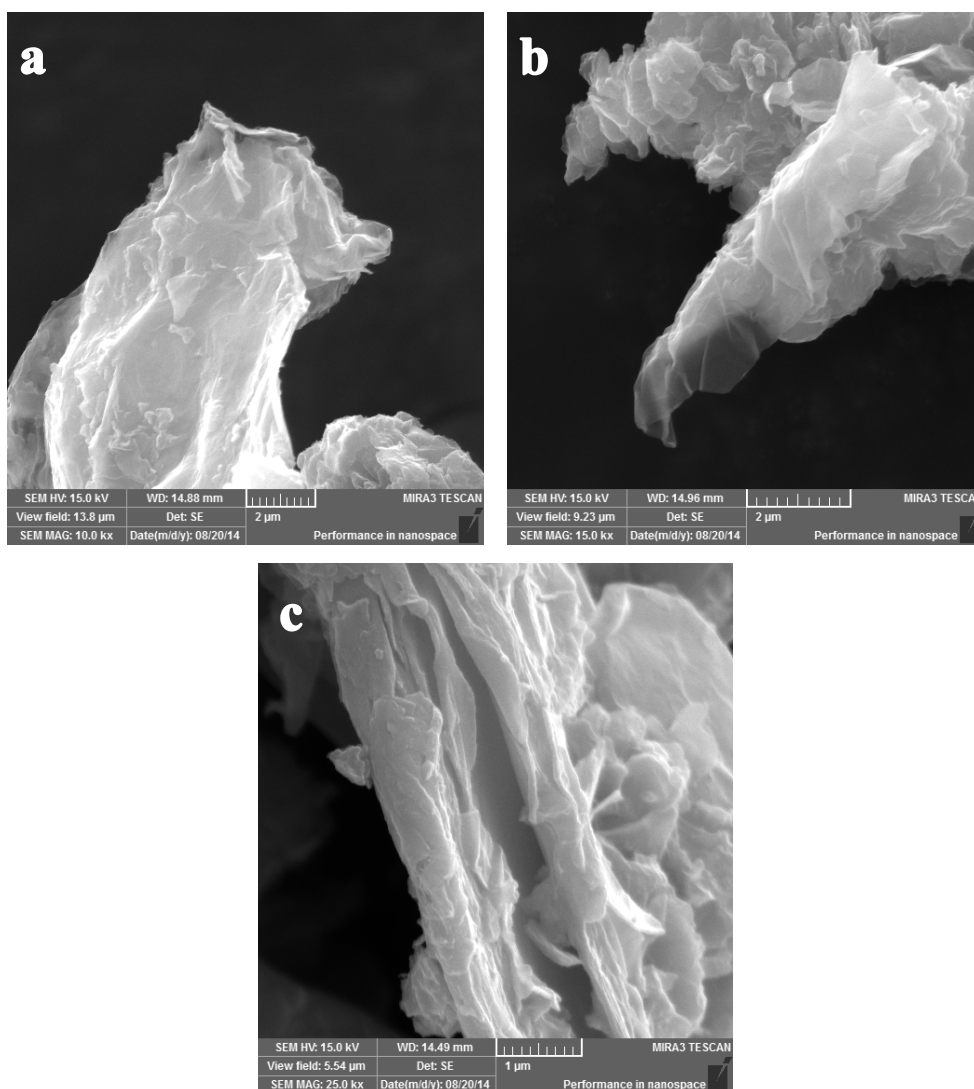
2.4.3 Microscopia Eletrônica de Varredura com Emissão de Campo

Após a caracterização e elucidação estrutural dos materiais sintetizados, a microestrutura e morfologia superficial do OG, α -MnO₂, PANi e compósitos binários OG/MnO₂ 50/50 e OG/PAni 50/50 foram examinadas por meio da observação de imagens de microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo (MEV-FEG), sendo apresentadas nas Figuras 2.15 a 2.19 a seguir.

Na Figura 2.15 abaixo é apresentado o óxido de grafeno, o qual possui morfologia lamelar aglomerada mantendo uma estrutura planar no formato de grandes placas com

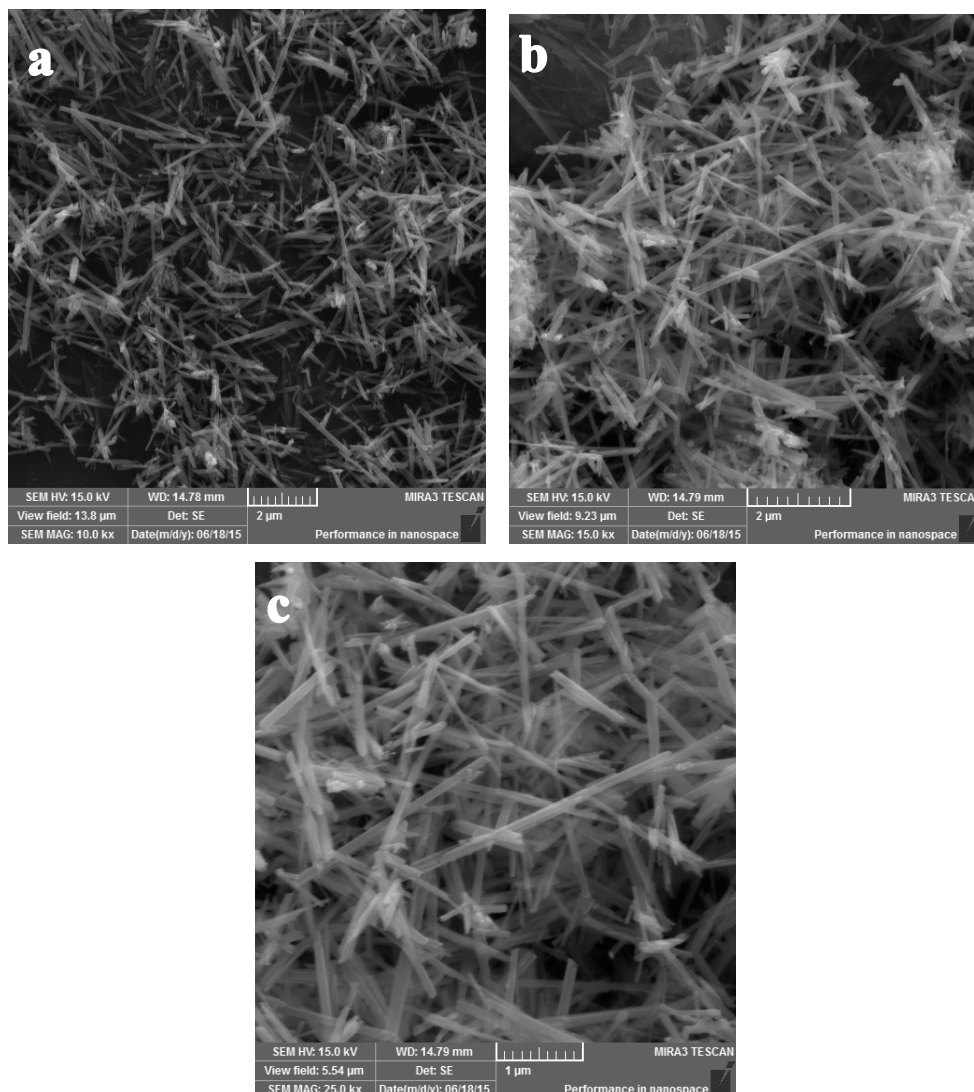
tamanhos de dezenas de micrômetros, possivelmente formadas pelo processo de *restacking* de suas folhas após a remoção do solvente de síntese. Na imagem apresentada pela Figura 2.15(b) é possível ainda observar pontos em que a folha de grafeno se apresenta na forma de monocamada, caracterizada pela sua maior transparência.

Figura 2.15 - Imagens de MEV-FEG das amostras sintetizadas de Óxido de grafeno. Ampliações: (a) 10kx, (b) 15kx e (c) 25kx



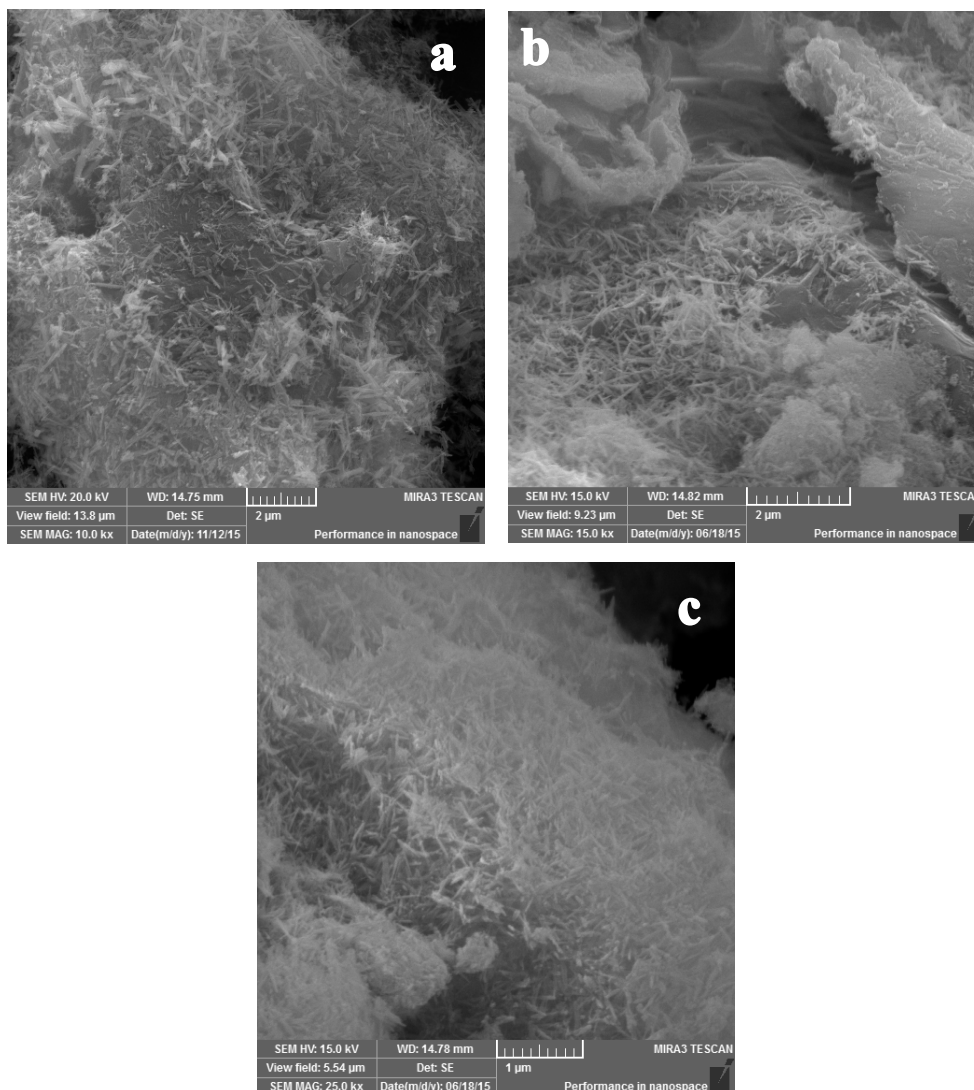
Nas imagens apresentadas pelas Figuras 2,16(a-c), é possível observar que as já mencionadas estruturas *nanowires*, características do $\alpha\text{-MnO}_2$, foram sintetizadas de modo eficiente pelo processo hidrotermal utilizado, onde não é observada nenhuma outra morfologia distinta. A imagem apresenta estruturas cristalinas de $\alpha\text{-MnO}_2$ de textura lisa perfeitamente formadas, com comprimento de aproximadamente 0,8 a 1,1 μm e diâmetro de 0,1 a 0,2 μm .^(87,103)

Figura 2.16 - Imagens de MEV-FEG das amostras sintetizadas de α -MnO₂. Ampliações: (a) 10kx, (b) 15kx e (c) 25kx



Ao que se refere ao compósito binário OG/ α -MnO₂ 50/50, Figura 2.17 abaixo, é claramente perceptível a formação da estrutura cristalina do α -MnO₂ sobre a superfície da matriz oxidada de carbono, apresentando um crescimento semi-homogêneo que recobre em grande extensão ambos os lados das superfícies oxidadas do grafeno. Também, é possível observar que os cristais de α -MnO₂ sintetizados sobre a superfície da matriz de óxido de grafeno apresentam uma redução na magnitude de seu comprimento e diâmetro, provavelmente devido a um aumento no número de sítios de nucleação presentes nas superfícies deste substrato.

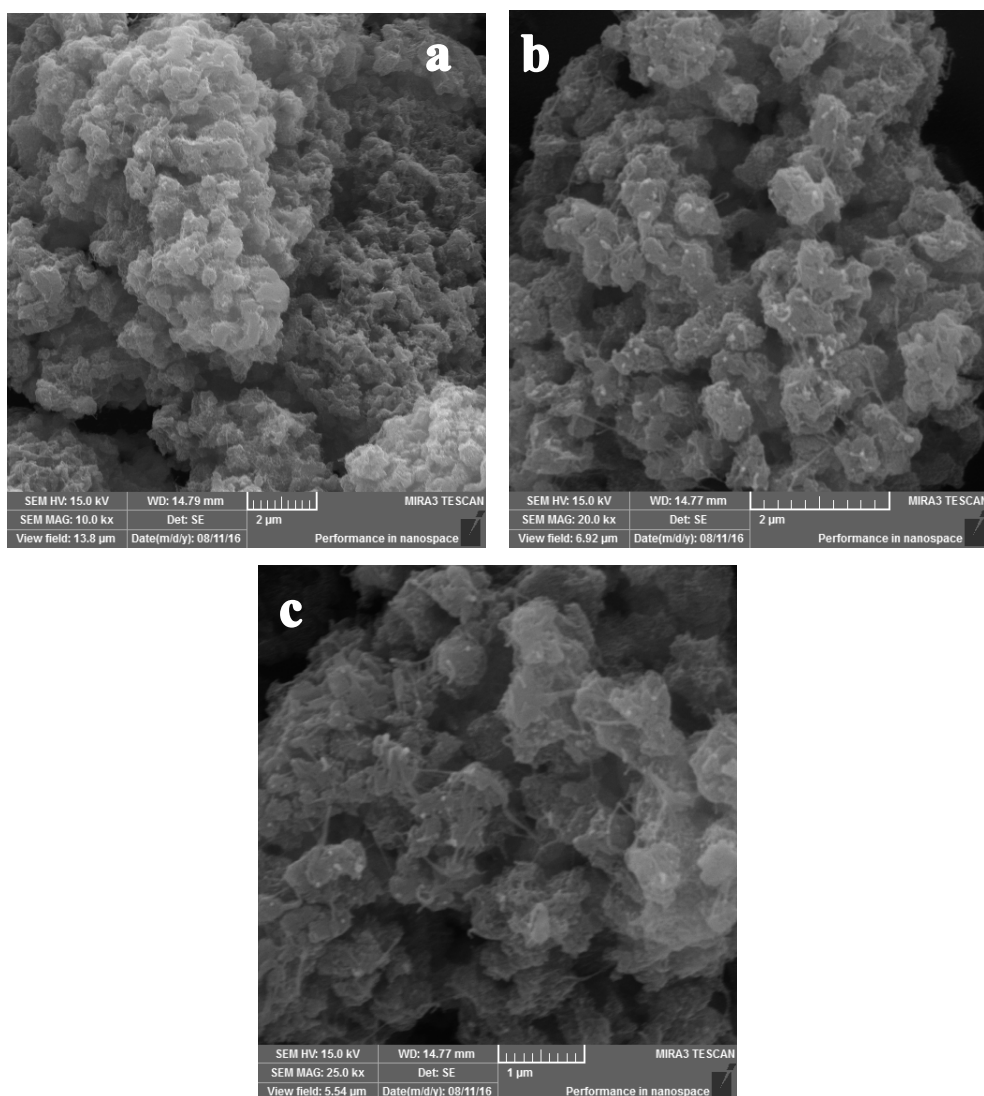
Figura 2.17 - Imagens de MEV-FEG das amostras sintetizadas de OG/ α -MnO₂ 50/50. Ampliações: (a) 10kx, (b) 15kx e (c) 25kx



Durante a síntese hidrotermal do dióxido de manganês sem a presença do substrato de carbono, pequenas *nanowires* formadas seriam capazes de se redissolver na solução e assim utilizar estruturas maiores já formadas como sítios de nucleação mais estável, fazendo com que *nanowires* já formadas e maiores, cresçam ainda mais. Nesse caso, a ausência de uma matriz de estabilização promove a difusão dos átomos adsorvidos sobre as menores *nanowires* e a migração destes átomos para posições mais energeticamente favoráveis, resultando na aumento da cristalinidade e da orientação do eixo *c* deste cristal, e, por consequência, do seu tamanho.⁽¹⁰⁴⁾ Quando o α -MnO₂ é sintetizado sobre a superfície do óxido de grafeno, os defeitos desta matriz são capazes de estabilizar a formação das *nanowires* menores, resultando em cristais com dimensões reduzidas.⁽¹⁰³⁾

No caso da polianilina, segundo Chao et al. (2005)⁽¹⁰⁵⁾, sua morfologia e cristalinidade são altamente sensíveis aos parâmetros de síntese adotados. A temperatura, tempo de reação, pureza dos reagentes e, principalmente a rota de síntese afetam estes fatores. As imagens apresentadas pela Figura 2.18 abaixo permitem identificar uma PANi com morfologia porosa consistente de partículas granulares e tubulares compactas, com superfície rugosa altamente aglomerada. Tal morfologia apresenta relação com a literatura, onde segundo Mattoso, L.H.C. (1996)⁽¹⁰⁶⁾ a morfologia granular de maiores tamanhos está relacionada às formas dopadas de PANi condutora.

Figura 2.18 - Imagens de MEV-FEG das amostras sintetizadas de PANi. Ampliações: (a) 10kx, (b) 20kx e (c) 25kx

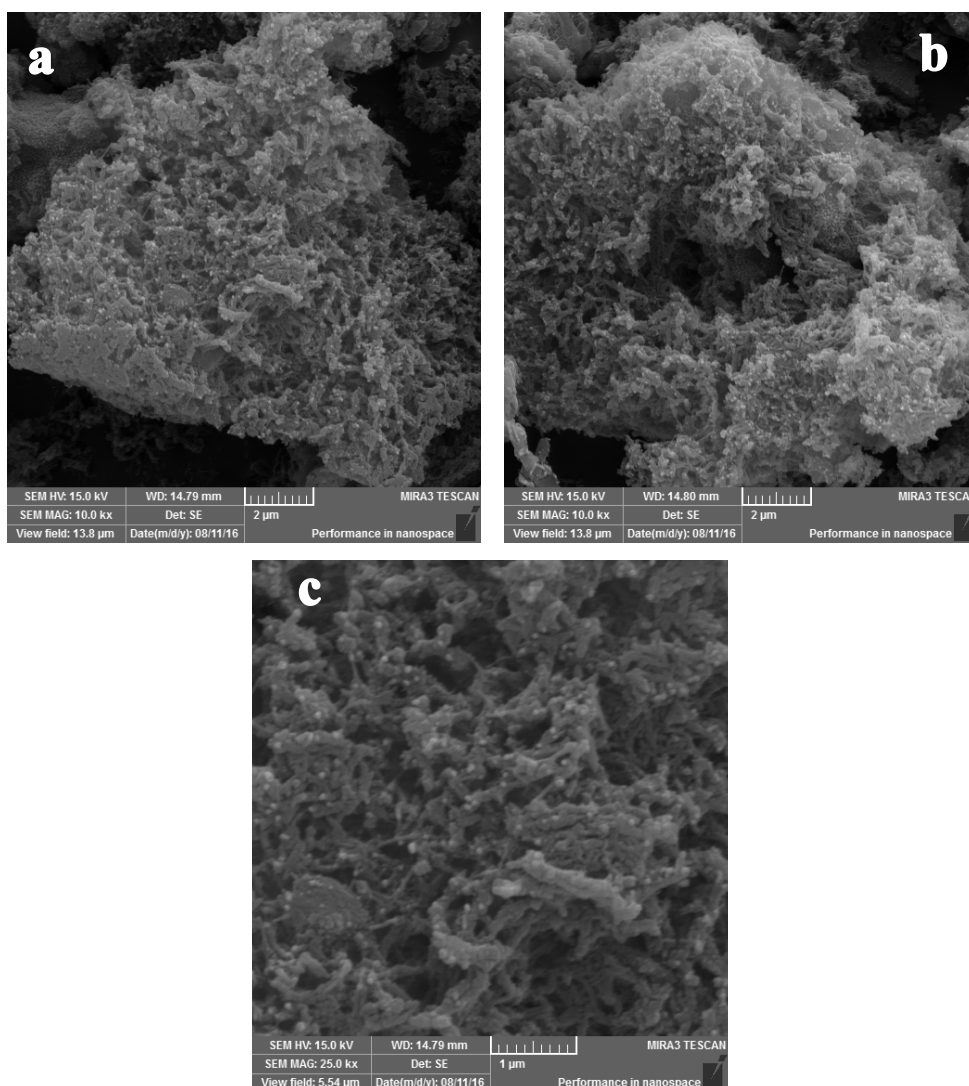


Os parâmetros adotados para a síntese da PANi produzem um polímero altamente insolúvel cuja porosidade se deve à formação de uma estrutura reticulada de moléculas poliméricas unidas entre si por ligações cruzadas.⁽¹⁰⁶⁾ A morfologia porosa apresentada é

altamente desejável quando a aplicação deste polímero se dá como material constituinte de eletrodos de supercapacitores, pois permite uma eficiente percolação do eletrólito resultando em um facilitado processo de carga e descarga.⁽⁴⁸⁾

Por fim, a morfologia do compósito binário OG/PAni foi analisada a fim de observar a real deposição da PAni sobre a matriz oxidada de grafeno e avaliar, dentre outras propriedades, a homogeneidade resultante do ancoramento da PAni sobre o substrato de OG. Pode-se observar nas imagens obtidas para o compósito, Figura 2.19 abaixo, a presença de cadeias aglomeradas e interconectadas recobrindo totalmente as folhas de óxido de grafeno, estas, não sendo observadas nas imagens. O recobrimento completo corrobora o apresentado na análise do espectro de deslocamento Raman deste material, onde não foi possível observar as bandas D, G e 2D características do óxido de grafeno.

Figura 2.19 - Imagens de MEV-FEG das amostras sintetizadas de OG/PAni 50/50. Ampliações: (a) 10kx, (b) 10kx e (c) 25kx



Este efetivo recobrimento, sem observação aparente do óxido de grafeno, se mostra desejável para aplicação deste material como eletrodo de supercapacitor devido ao fato do óxido de grafeno não apresentar comportamento pseudocapacitivo apreciável, não contribuindo assim, de modo contabilizável, para o valor de capacitância específica final do eletrodo. Dessa forma, quanto melhor for a distribuição do material ativo, seja ele MnO_2 ou PANi, sobre o substrato de carbono, maior será a área superficial ativa para o acesso dos íons do eletrólito e maior será o volume de ocorrência de reações de transferência de carga entre este material ativo e o eletrólito.

2.5 CONCLUSÕES PARCIAIS – CAPÍTULO 2

2.5.1 Óxido de Grafeno

O óxido de grafeno (OG) foi eficientemente sintetizado na forma de pó segundo dados apresentados pelas análises de deslocamento Raman e imagens de MEV-FEG. Pela observação dos difratogramas apresentados pela análise de DRX, após a retirada do solvente – secagem do material obtido – ocorre um processo de *restacking* lamelar acarretado pelas ligações π de lamelas adjacentes, ocasionando a formação de blocos “empilhados”, também evidenciado na avaliação da banda 2D dos espectros de deslocamento Raman deste material.

2.5.2 α - MnO_2

Na síntese do MnO_2 , o método hidrotermal utilizado foi eficiente na formação da fase α pré-determinada, comprovada pela obtenção do perfil cristalográfico característico nos difratogramas de raios X e também pela observação das estruturas “*nanowires*” características desta fase nas imagens obtidas pelas análises de MEV-FEG.

2.5.3 Polianilina

Os parâmetros utilizados na síntese da polianilina, sendo a baixa temperatura (0°C) e $\text{pH}=1,0$, se mostraram eficientes na produção do polímero em sua forma condutora, cuja primeira evidência já se apresenta na obtenção de um pó de coloração verde, característica deste polímero na forma de sal de esmeraldina. As análises de DRX e Raman permitiram identificar características particulares do polímero em sua forma condutora, sendo o pico em $2\theta = 9,2^\circ$,

referente ao seu estado dopado, apresentado no difratograma de raios X deste composto e a banda em 1331 cm^{-1} presente em seu respectivo espectro de deslocamento Raman.

2.5.4 Compósitos Binários OG/ α -MnO₂ e OG/PANI

A síntese dos compósitos binários foi realizada utilizando-se os parâmetros adotados para a síntese dos compostos individuais, com a adição do óxido de grafeno nos momentos iniciais da síntese, onde antes utilizava-se somente a água como solvente. Ainda que este substrato de carbono tenha sido adicionado, o qual seria capaz de alterar algumas características das reações individuais como adição de sítios de nucleação e energia de reação, por exemplo, a caracterização estrutural e morfológica dos binários permitiu confirmar sua eficiente formação quanto à estrutura proposta. As análises de DRX e Raman de ambos os compósitos apresentaram informações conclusivas da presença dos seus materiais constituintes nas estruturas desejadas, sendo a fase α - para o OG/MnO₂ e a forma condutora sal de esmeraldina para o compósito formado por OG/PAni. Nas imagens de MEV-FEG do compósito OG/MnO₂, é possível identificar as estruturas “*nanowires*” características do óxido de metal de transição, cuja presença confirma a síntese da fase α -. Também, é possível concluir que a adição de OG à síntese fornece sítios de nucleação para o crescimento destas estruturas, favorecendo a formação de cristais com tamanhos reduzidos, o que é de grande interesse ao se aplicar este material como eletrodos de supercapacitores, visto que, dada a baixa condutividade elétrica intrínseca deste material, menores tamanhos seriam capazes de otimizar o acesso do eletrólito ao bulk do MnO₂. As imagens de MEV-FEG do compósito OG/PAni mostram um compósito com total recobrimento do substrato de carbono pela morfologia granular do polímero condutor, onde é possível perceber uma boa porosidade e assim, um consequente facilitado acesso do eletrólito ao material pseudocapacitivo do compósito.

CAPÍTULO 3 - CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA DO ÓXIDO DE GRAFENO, α -MnO₂, POLIANILINA E COMPÓSITOS BINÁRIOS OG/ α -MnO₂ E OG/PAni DE DIFERENTES PROPORÇÕES

3.1 APRESENTAÇÃO

O Capítulo 2 apresentou as caracterizações estruturais e morfológicas de compostos e compósitos híbridos binários sintetizados com a finalidade de utilização como eletrodos em supercapacitores. No entanto, ainda que as propriedades discutidas anteriormente sejam extremamente importantes e contribuam para obtenção de melhores, ou piores, comportamentos capacitivos, este, de fato, somente pode ser obtido a partir de caracterizações eletroquímicas capazes de simular sua real utilização em dispositivos de armazenamento de energia. Análises de voltametria cíclica, por exemplo, permitem identificar o perfil de resposta da corrente elétrica que flui através do eletrodo, frente a uma alteração constante de potencial. Por sua vez, análises de cronopotenciometria (conhecidos também como testes galvanostáticos de carga e descarga) e espectroscopia de impedância eletroquímica, permitem observar tanto a resposta do potencial do eletrodo frente à aplicação de corrente constante – com obtenção dos tempo relativos aos processos de carga e descarga do eletrodo-, quanto os processos interfaciais de transferência de carga e transporte difusional de massa entre o eletrodo e o eletrólito. A combinação de ambas as técnicas de análise permite tanto estimar valores de capacitância específica dos eletrodos analisados, quanto seu comportamento capacitivo frente às variações de condições de utilização.

Dentro deste contexto, o Capítulo 3 apresenta a caracterização eletroquímica de eletrodos construídos a partir da utilização de todos os compostos individuais e compósitos binários híbridos sintetizados ao decorrer do Capítulo 2. Todos os materiais foram caracterizados via voltametria cíclica, cronopotenciometria via testes galvanostáticos de carga e descarga e também espectroscopia de impedância eletroquímica. Estas caracterizações permitiram identificar o comportamento capacitivo dos materiais e verificar a resposta eletroquímica frente as alterações proporcionais dos materiais pseudocapacitivos na composição final do compósito.

3.2 OBJETIVOS

Realizar a caracterização eletroquímica do óxido de grafeno, α -MnO₂, polianilina e compósitos binários OG/ α -MnO₂ e OG/PAni de diferentes proporções em massa cuja síntese foi apresentada no Capítulo 2 deste trabalho.

3.2.1 Objetivos Específicos

- i. Preparar eletrodos de trabalho formados pelos materiais sintetizados no capítulo 2 deste trabalho utilizando parâmetros difundidos pela literatura, de modo a representar as condições de utilização em dispositivos de armazenamento de energia;
- ii. Caracterizar eletroquimicamente os eletrodos de trabalho, preparados com os materiais sintetizados, utilizando medidas de Voltametria Cíclica (VC);
- iii. Caracterizar eletroquimicamente os eletrodos de trabalho, preparados com os materiais sintetizados, utilizando medidas galvanostáticas de carga e descarga - Cronopotenciometria (CP);
- iv. Caracterizar eletroquimicamente os eletrodos de trabalho preparados com os materiais sintetizados utilizando medidas de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE).

3.3 MATERIAL E MÉTODOS

3.3.1 Preparação do Material Ativo e Montagem do Eletrodo de Trabalho

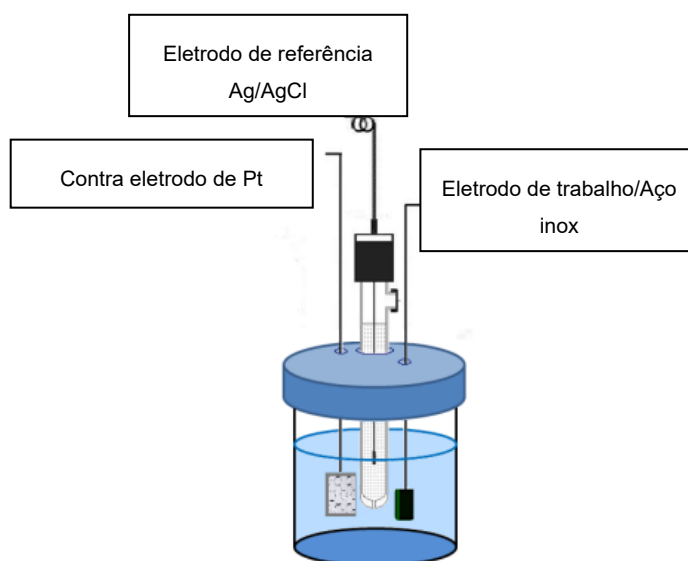
Para a produção do eletrodo de trabalho, inicialmente preparou-se uma pasta utilizando-se 3,2 mg do material ativo desejado, 0,4 mg de carbono ativo (*Carbon Black* - Vulcan) e 0,4 mg fluoreto de polivinilideno (PVDF – Sigma Aldrich), a qual foi homogeneizada utilizando-se como solvente álcool isopropílico. Após a evaporação completa do solvente, utilizando-se uma prensa hidráulica, o pó resultante foi depositado e prensado (60 kN-5 min) sobre uma tela de aço inoxidável de 18 mesh (aberturas de 1 mm²), produzindo uma área ativa de 0,3 cm². O processo descrito foi utilizado para todos os materiais caracterizados por medidas eletroquímicas.

3.3.2 Parâmetros Eletroquímicos

Todas as medidas eletroquímicas apresentadas neste trabalho foram realizadas utilizando-se um Potenciostato/Galvanostato Methrom Autolab modelo M204, equipado com módulo de impedância eletroquímica FRA32 utilizando-se o software NOVA v.2.1.1.

Como sistema eletroquímico foi utilizado o modelo convencional de 3 eletrodos montado utilizando-se uma célula eletroquímica de um compartimento com capacidade de 30 mL, um eletrodo auxiliar de platina (Pt) com área de 1 cm^2 e um eletrodo de referência Ag/AgCl saturado, Figura 3.1. Como eletrodo de trabalho, foi utilizada uma tela de aço inoxidável de $0,3\text{ cm}^2$ contendo o material ativo. Para todas as medidas eletroquímicas, o eletrólito suporte utilizado foi uma solução de Na_2SO_4 , 1 mol L^{-1} , pH 7.

Figura 3.1 - Esquema de cela eletroquímica utilizada nas medidas de VC, CP e EIE.



Fonte: O Autor

3.3.3 Voltametria Cíclica (VC)

As medidas eletroquímicas de avaliação de perfil voltamétrico dos materiais sintetizados foram realizadas utilizando-se o sistema eletroquímico acima descrito, onde o eletrodo de trabalho foi polarizado entre uma faixa de potencial de 0,0 V a 0,8 V, trabalhando em velocidades de varredura de 10 mV s^{-1} . Uma lenta taxa de varredura de potencial permite que a corrente medida se aproximasse da carga Faradaica total em qualquer ponto de tensão.⁽¹⁰⁷⁾

3.3.4 Cronopotenciometria (CP)

Para estudo do comportamento capacitivo de carga e descarga do compósito, foram realizados testes de cronopotenciometria, aplicando-se no eletrodo de trabalho densidade de corrente de $0,5 \text{ A g}^{-1}$ sob uma faixa de potencial pré-determinada de 0,0 V a 0,8 V, utilizando-se o sistema eletroquímico mencionado anteriormente. Os valores de capacitância específica foram obtidos a partir das curvas galvanostáticas de acordo com a Equação 3.1:

$$C = \frac{I * \Delta t}{m * \Delta V} \quad (3.1)$$

Onde I é a corrente constante de carga e descarga, m é a massa de material ativo no eletrodo, Δt é o tempo de carga e descarga e ΔV é a janela de potencial utilizada.

3.3.5 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)

Os estudos de espectroscopia de impedância eletroquímica foram realizados utilizando o mesmo sistema eletroquímico apresentado na seção 3.3.2, sob a aplicação do potencial de circuito aberto (OCP) estabilizado durante 300 segundos. A faixa de frequências aplicadas ficaram compreendidas entre 10^5 Hz a 0,1 Hz, considerando-se 27 frequências por década e amplitude de variação de potencial de 0,01 V.

3.4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.4.1 Compostos Puros

3.4.1.1 Voltametria cíclica

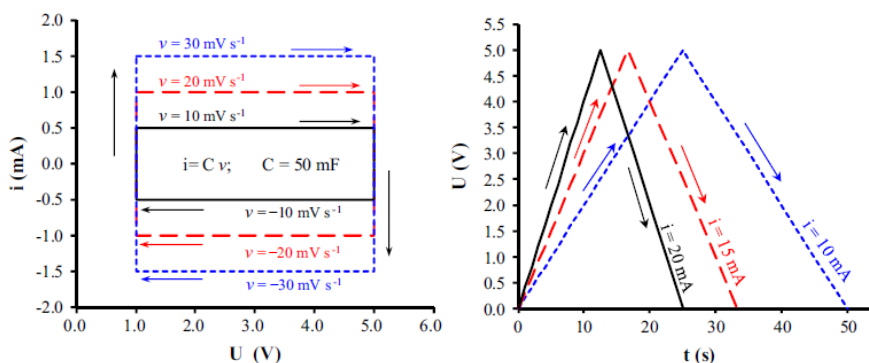
Como um todo, este trabalho apresenta os parâmetros de síntese para materiais na sua forma pura e compósitos, refletindo sobre alguns parâmetros críticos para a melhora do perfil capacitivo dos materiais preparados.

Diferentemente de alguns estudos encontrados na literatura, onde a faixa de potencial utilizada para medidas eletroquímicas em eletrólitos aquosos é de -0,3 a até 1,2 V, neste trabalho optou-se em usar uma faixa de 0,0 a 0,8 V (vs Ag/AgCl) devido principalmente ao MnO_2 ser

eletroquimicamente estável, realizar reações reversíveis, neste intervalo de potencial. O prolongamento da faixa de potencial poderia levar à ocorrência de reações irreversíveis, como a oxidação de Mn^{4+} à Mn^{7+} na região anódica e Mn^{4+} à Mn^{2+} na região catódica. As espécies Mn^{7+} e Mn^{2+} ainda, são solúveis em meio aquoso, acarretando na deterioração do material ativo à medida em que a análise é realizada. No intervalo de potencial de 0,0 a 0,8 V as espécies iônicas de manganês sofrem apenas interconversões reversíveis, entre Mn^{4+} e Mn^{3+} .

A voltametria cíclica é uma ferramenta amplamente utilizada para indicar o comportamento capacitivo de materiais ativos. Uma vez que as correntes anódica e catódica que fluem pelo material apresentem uma resposta linear com a variação do potencial aplicado, o comportamento capacitivo é ideal, reversível e apresentará um voltamograma de formato retangular. Ainda neste contexto, se uma corrente constante é aplicada a fim de carregar (positiva) ou descarregar (negativa) este capacitor, é esperada uma variação linear constante do potencial observado; sendo ela positiva (carga) ou negativa (descarga). Assim, se o potencial do capacitor for plotado contra o tempo em um ciclo completo de carga e descarga à corrente constante, em um capacitor ideal, uma curva de formato triangular é obtida, Figura 3.2.⁽¹⁰⁸⁾

Figura 3.2 - a) Voltamograma de um capacitor ideal em diferentes velocidades de varredura; b) Cronopotenciograma de uma capacitor ideal em diferentes correntes de carga/descarga.



Fonte: Adaptado de CHEN, G.Z. Understanding supercapacitors based on nano-hybrid materials with interfacial conjugation. **Progress in Natural Science: Materials International**, v. 23, n. 3, p. 245–255, 2013.⁽¹⁰⁸⁾

As Figuras 3.3, 3.5 e 3.6 apresentadas no decorrer desta seção, remetem aos voltamogramas, curvas cronopotenciométricas e espectros de impedância eletroquímica obtidas no estudo eletroquímico dos eletrodos formados pelos compostos puros OG, $\alpha\text{-MnO}_2$ e PAni.

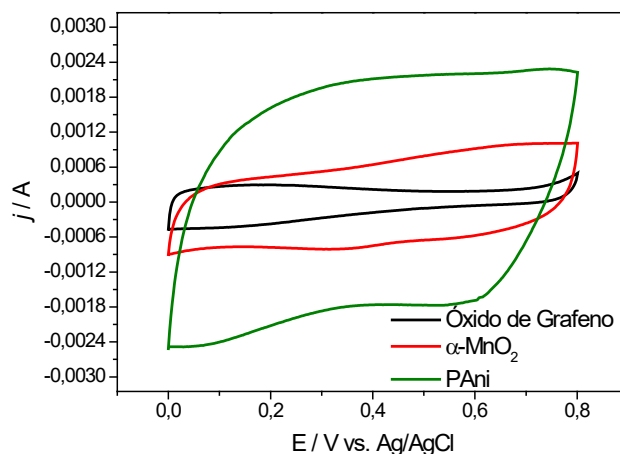
Uma rápida busca na literatura é capaz de fornecer resultados de trabalhos utilizando grafeno, carbono ativado e nanotubos de carbono como constituintes totais ou majoritários dos materiais ativos de eletrodos de supercapacitores, estes, exibindo comportamento capacitivo

com desvio negligenciável do ideal. Tais materiais, apresentam principalmente elevada condutividade (baixa resistência à polarização), alta área superficial específica e otimizada estrutura de poros, fatores que contribuem positivamente tanto para a melhora do perfil capacitivo de dupla camada elétrica, quanto para serem utilizados como materiais ativos de eletrodos híbridos.^(63,109–111)

Um dos principais materiais sintetizados neste trabalho, e utilizado como substrato ativo para a formação dos compósitos binários é o óxido de grafeno. Este material, aqui produzido em relativa larga escala pela esfoliação eletroquímica das porções grafiticas de pilhas exauridas, é formado por uma estrutura lamelar com elevado número de camadas, apresentando em suas bordas e superfícies externas grupos funcionais oxidados e falhas aleatórias no esqueleto carbônico, ambos conhecidos como “defeitos” (Figura 2.1, Cap. 2, seção 2.4). A existência da estrutura lamelar contendo elevado número de camadas interfere direta e negativamente na área superficial específica do material, devido ao fato de somente suas superfícies mais externas serem capazes de contribuir com sítios quimicamente ativos tanto para a síntese (acoplamento de material pseudocapacitivo), quanto para o comportamento eletroquímico (utilização do material pseudocapacitivo depositado). O acesso às camadas internas é inviabilizado, dada a elevada barreira energética de intercalação associada ao processo de inserção/extração iônica. A existência de defeitos, por sua vez, influencia drasticamente na condutividade elétrica e resistência à polarização do material, dada a criação de sítios localizados de acúmulo de carga e a limitação da mobilidade eletrônica causada pelo rompimento/inexistência de ligações π altamente conjugadas ao longo do esqueleto de carbonos. Ambos os fatores acima detalhados, além de contribuírem para a redução da eficiência da capacitância de dupla camada elétrica do material sintetizado, influenciam diretamente no comportamento e perfil capacitivo dos eletrodos que utilizam este material como componente ativo.

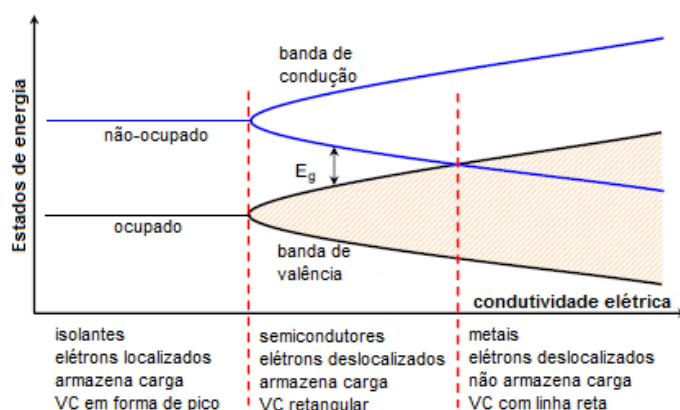
Ainda assim, o voltamograma apresentado pelo óxido de grafeno na Figura 3.3, possui formato com alta fidelidade ao retangular ideal, semelhante ao obtido para materiais de carbono altamente condutores, atingindo um valor de capacitância específica de aproximadamente 64 F g^{-1} . Apesar do perfil voltamétrico apresentando indicar que a principal contribuição para a capacitância é a carga e descarga de dupla camada elétrica, a pequena distorção do formato retangular está relacionada à redução da condutividade elétrica do eletrodo, sugerindo que a presença dos diferentes grupos funcionais oxidados na superfície da estrutura do óxido de grafeno poderia contribuir sob a forma de pseudocapacitância, a partir de reações de redox em pequena escala.⁽¹¹²⁾

Figura 3.3 - Voltamogramas obtidos na análise de VC dos eletrodos de OG, α -MnO₂ e PAni.



Em termos de desempenho, o perfil eletroquímico de um material puramente pseudocapacitivo é o mesmo apresentado pelo de dupla camada elétrica, correspondendo à voltamogramas cíclicos retangulares e curvas cronopotenciométricas triangulares. Um deslocamento do comportamento capacitivo retangular observado pode ser explicado considerando-se a existência tanto de elétrons de valência localizados quanto deslocalizados, fornecendo diferentes perfis voltamétricos. Uma explicação qualitativa para os diferentes perfis voltamétricos baseados no efeito pseudocapacitivo pode ser obtida a partir da teoria proposta por Chen, Z. G., 2013⁽¹⁰⁸⁾, levando em consideração a teoria de bandas para semicondutores, Figura 3.4.

Figura 3.4 - Representação esquemática da teoria de bandas e sua relação com a condutividade do material.



Fonte: Adaptado de CHEN, G.Z. Understanding supercapacitors based on nano-hybrid materials with interfacial conjugation. **Progress in Natural Science: Materials International**, v. 23, n. 3, p. 245–255, 2013.⁽¹⁰⁸⁾

A injeção ou remoção de elétrons em um eletrodo pode ocorrer em sítios redox eletronicamente interativos ou totalmente separados, dependendo extremamente da

condutividade elétrica do material. Sítios redox bem separados ou completamente isolados na estrutura do eletrodo, sem interação entre si, devem possuir estados energéticos iguais ou muito similares, e portanto, aceitar ou doar elétrons em potenciais muito próximos um dos outros, levando a um voltamograma com formato de um pico em um intervalo estreito de potencial. No entanto, se estes sítios redox interagem entre si devido à pouca ou nenhuma separação e/ou boa condutividade elétrica do material, seus estados energéticos se intercalam formando uma larga banda com diferenças energéticas quase desprezíveis entre estados vizinhos, correspondendo à banda de condução em semicondutores - incluindo a maioria dos óxidos de metais transição - e comparada à deslocalização de elétrons em ligações conjugadas nos polímeros condutores, resultantes da sobreposição das órbitas eletrônicas entre átomos vizinhos. Como resultado, a transferência de elétrons entre cada estado energético dentro desta larga banda torna-se contínua em um amplo intervalo de potenciais, sendo responsável pelo fluxo constante de corrente e, consequentemente, o formato retangular do voltamograma.⁽¹⁰⁸⁾

Torna-se importante salientar aqui que, embora tal teoria se aplique totalmente à materiais puramente pseudocapacitivos, como o dióxido de manganês e a polianilina apresentados a seguir, é plausível aceitar sua ocorrência no óxido de grafeno, ainda que infinitamente menor e, portanto, com influência extremamente reduzida esperada no perfil capacitivo deste material. Neste contexto, a observação da mudança do perfil capacitivo retangular ideal do óxido de grafeno, representado pela alteração das correntes anódica e catódica entre 0,0 e 0,25 V sugere que, mesmo apresentando uma baixa condutividade elétrica e efeito capacitivo governado majoritariamente pelo processo de dupla camada elétrica, os grupos funcionais oxidados presentes em sua superfície estão suficientemente próximos para introduzir uma mudança pseudocapacitiva no eletrodo sem apresentar um perfil voltamétrico em forma de pico.⁽¹¹²⁾

O segundo material sintetizado e eletroquimicamente estudado neste trabalho foi o MnO_2 de fase α . Os óxidos de manganês têm apresentado grande versatilidade em aplicações de armazenamento de energia, atribuída principalmente às suas estruturas cristalinas capazes de formar túneis e lamelas. Seu comportamento pseudocapacitivo é atribuído justamente à adsorção superficial e inserção/extração de prótons e cátions de metais alcalinos nestes túneis e lamelas da estrutura cristalina formada.⁽¹¹³⁾ Entretanto, diversos fatores parecem influenciar o comportamento capacitivo do MnO_2 , como sua estrutura cristalina, área superficial específica, estrutura de poros, temperatura de síntese, relação espessura/massa do eletrodo e condições do eletrólito, como natureza, pH, tamanho de íon, etc.⁽¹¹⁴⁾ Apesar do MnO_2 ser capaz de existir em diferentes polimorfos como α , β , γ , δ , ϵ e λ , diferenciáveis pelo modo em que os octaedros de

[MnO₆] se ligam entre si e cujas propriedades dependem extensamente desta natureza cristalina, a fase α parece ser a mais adequada para a utilização em supercapacitores, devido principalmente à sua elevada área superficial e otimizada estrutura de poros, formada por túneis 1D (2x2) de aprox. 4,6 Å, capazes de permitir facilmente a inserção/extração dos cátions na estrutura cristalina, contribuindo tanto para a capacitância quanto para a estabilização da estrutura do óxido.⁽¹¹⁵⁾ No entanto, ainda que a fase α -MnO₂ possua uma capacitância teórica de aproximadamente 1380 F g⁻¹, com valores práticos reportados variando de 200 F g⁻¹ até 1000 F g⁻¹ em casos específicos de síntese em finas camadas, eletrodos construídos utilizando a fase cristalina α de MnO₂ que apresentem efeito de bulk devido a sua elevada espessura exibem capacitância prática máxima de apenas ~200 F g⁻¹.⁽³⁶⁾ Este efeito ocorre principalmente devido ao limitado acesso do eletrólito ao material eletroativo presente no interior do eletrodo, limitando a ocorrência das reações Faradaicas e sua contribuição para o efeito pseudocapacitivo. O dióxido sintetizado neste trabalho, apesar de apresentar a fase α e assim, boa estrutura de túneis, sofre principalmente devido a sua intrínseca baixa condutividade elétrica e a espessura apresentada pós montagem do eletrodo de trabalho para o estudo eletroquímico. A adição de relativa alta massa deste material à somente 0,3 cm² de área ativa da tela de inox, seguido da prensagem à 60 kN, produz um eletrodo extremamente compacto variando entre 1,0 a 1,5 mm de espessura. Esta espessura, juntamente com os parâmetros utilizados na sua construção, limitam o acesso do eletrólito à totalidade dos túneis e poros do material, restringindo o real uso do óxido na contribuição da pseudocapacitância à somente sua área superficial ou uma camada muito restrita abaixo dela. Esta pequena parcela do eletrodo capaz de contribuir para o comportamento pseudocapacitivo, tem sua mobilidade de carga e consequente transferência eletrônica, entre material ativo/eletrodo, comprometida devido à baixa condutividade elétrica do MnO₂. Todos os detalhes acima citados são suficientes para que haja uma redução drástica no valor de capacitância apresentado pelo material. De fato, apesar de apresentar um perfil voltamétrico retangular sem a existência de picos redox e uma curva galvanostáticas (Figura 3.5, seção 3.4.2 a seguir) altamente simétrica, quando o valor da capacitância específica do eletrodo de α -MnO₂ acima descrito é calculado, apenas cerca de 160 F g⁻¹ são obtidos, pouco mais de 10% da sua capacitância específica teórica, indicando que a condutividade elétrica e espessura do eletrodo são realmente fatores determinantes para a obtenção de altos valores de capacitância para o α -MnO₂.

O terceiro material sintetizado e caracterizado neste trabalho, a polianilina na forma de sal de esmeraldina, é um polímero condutor de dopagem-p amplamente utilizado como material componente de eletrodos de supercapacitores, principalmente devido à sua alta estabilidade,

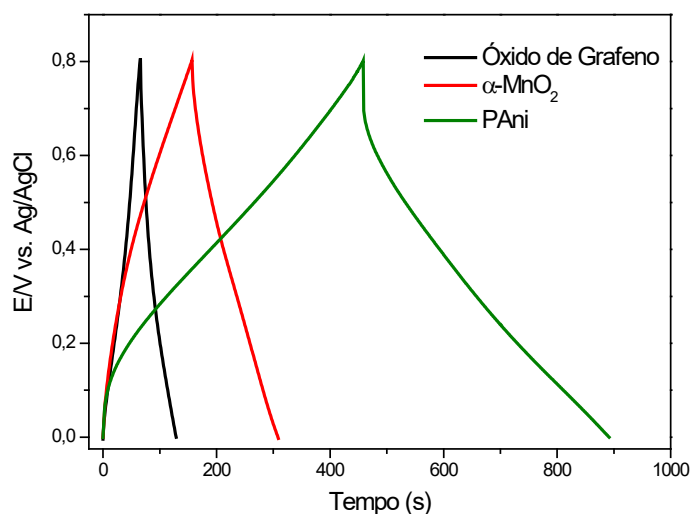
facilidade de síntese, baixo custo, alta condutividade elétrica e iônica, rápida cinética de carga/descarga e facilitado processo de dopagem/desdopagem. No entanto, os mesmos parâmetros já apresentados como capazes de influenciar negativamente o comportamento capacitivo do α -MnO₂, como área superficial ativa, estrutura de poros, espessura do eletrodo e características do eletrólito, também se fazem válidos na alteração do perfil eletroquímico da polianilina. Diferente dos materiais de carbono e óxidos de metais de transição, sua baixa resistência mecânica causada pela grande variação de volume no processo de dopagem/desdopagem, é capaz de reduzir drasticamente sua vida cíclica, levando a uma queda superior a 60% do valor inicial de sua capacitância após apenas 1000 ciclos, mesmo em baixas densidades de corrente.^(44,47,58,116,117) Ainda que o eletrodo de trabalho formado somente por PANi responda aos mesmos efeitos de bulk descritos para o α -MnO₂, onde a espessura do eletrodo limita o acesso do eletrólito aos poros internos e somente uma pequena massa limitada à área superficial do eletrodo se mantenha eletroativa, a condutividade elétrica do polímero formado aparenta compensar seu efeito negativo sobre o valor de capacitância. Fato que corrobora com tal afirmação, é a obtenção de um valor de aproximadamente 240 F g⁻¹ para a capacitância específica da PANi, onde alguns trabalhos reportam valores variando entre 100~200 F g⁻¹ para o mesmo polímero quimicamente sintetizado, porém, com eletrodos preparados na forma de filmes extremamente finos.^(52,102,118)

3.4.1.2 Cronopotenciometria

A cronopotenciometria é uma técnica que se aproxima muito das condições de uso dos dispositivos de armazenamento e conversão de energia, tais como baterias e supercapacitores, permitindo a obtenção da capacidade de carga específica dos eletrodos avaliados. A técnica consiste em aplicar uma corrente constante de carga e descarga sobre o sistema eletroquímico em uma faixa de potencial pré-determinado, registrando-se o tempo de ocorrência do processo total, promovendo, deste modo, processos cíclicos de oxidação e redução nos eletrodos. As curvas de carga e descarga obtidas podem ser utilizadas como uma das formas de calcular a capacitância específica do material em estudo.⁽¹¹⁹⁾

Neste trabalho, os testes de carga e descarga foram realizados com a aplicação de densidade de corrente de 1 A g⁻¹ sobre os eletrodos de trabalho, onde a faixa de potencial estipulada foi de 0,0 a 0,8 V, fazendo uso do mesmo sistema utilizado para as medidas de voltametria cíclica.

Figura 3.5 - Cronopotenciogramas obtidos na análise de CP dos eletrodos de OG, α -MnO₂ e PANi.



A Figura 3.5 acima apresenta curvas típicas de carga e descarga de materiais capacitivos sob corrente constante, as quais mostram um declive quase linear na faixa de potencial aplicado e se apresentam bastante simétricas, indicando boa reversibilidade no processo de carga e descarga.

O óxido de grafeno exibe uma típica curva de formato triangular de elevada simetria, cujo reduzido tempo no processo de carga e descarga sugere um comportamento capacitivo predominantemente de dupla camada elétrica, apresentando valor de capacitância específica de 40,24 F g⁻¹, Tabela 3.1 abaixo. O pequeno desvio da idealidade no formato de sua curva entre 0,0 e 0,25 V aprox. representado por uma suave inclinação, corrobora com as curvas de VC e indica a provável existência de um processo pseudocapacitivo neste material, induzido pela existência de grupos funcionais oxidados em sua superfície.

Assim como o OG, o α -MnO₂ sintetizado apresenta uma curva galvanostática de formato triangular com alta linearidade e simetria entre seus processos de carga e descarga, indicando boa reversibilidade durante a redução e oxidação do Mn. Os pequenos desvios da perfeita linearidade capazes de serem observados no perfil da curva de carga e de descarga do α -MnO₂ podem estar relacionados tanto à sua característica pseudocapacitiva (difusão interna) quanto à baixa condutividade elétrica deste material. Acredita-se que, neste caso, a resistência à transferência de carga na interface entre o eletrólito e o eletrodo, e o processo difusional resultante da necessidade de inserção/extração de íons na/da sua estrutura de túneis para balancear as cargas armazenadas, possam ocasionar, em algum nível de extensão, em uma redução da eficiência capacitiva do α -MnO₂, causando uma deformação no formato linear ideal dos processos de carga e descarga. Ainda assim, considerando a baixa condutividade do MnO₂

e a elevada espessura do eletrodo formado, onde somente a superfície ou uma fina camada abaixo dela seriam capazes de contribuir de modo efetivo no armazenamento de carga e assim no comportamento capacitivo do material (seção 3.4.4 deste capítulo), um valor de $96,53 \text{ F g}^{-1}$ foi obtido, Tabela 3.1.

As curvas galvanostáticas obtidas para a PANi apresentam as mesmas características já observadas para os compostos anteriores. O formato triangular da curva galvanostáticas, representada por processos de carga anódica e de descarga catódica com pouco desvio de simetria, demonstra que este material apresenta propriedades capacitivas ideais na faixa de potencial escolhida. Dentre todos os materiais puros sintetizados, a polianilina foi a que apresentou o maior valor de capacitância específica, atingindo $278,56 \text{ F g}^{-1}$. Este fato se deve, provavelmente, à maior condutividade elétrica deste polímero na forma de sal de esmeraldina (parcialmente oxidada) frente aos demais compostos, aliada ainda a não necessidade de alta difusão iônica para dentro e para fora de sua estrutura interna² durante o processo de armazenamento de carga, o qual ocorre por um efeito de dopagem/desdopagem superficial.

No entanto, durante o mecanismo de armazenamento de carga da polianilina, representado pelas curvas de carga e descarga, torna-se evidente uma queda de eficiência capacitiva do eletrodo, observada por uma queda de potencial durante o estágio inicial da curva de carga e também de descarga, indicando que parte do potencial é utilizado para carregar/descarregar o material é usado para superar algum tipo de resistência do sistema.

Em geral, a denominada resistência interna que causa a queda de potencial do eletrodo está relacionada a diversos fatores morfológicos, estruturais e eletroquímicos, como a estrutura superficial, de poros, espessura do material ativo no eletrodo, condutividade elétrica e iônica, consequências estruturais dos processos de carga e descarga, etc., como também a resistência do eletrólito e de interface eletrólito/eletrodo. No presente caso, ainda que exista, a queda causada pela resistência interna do material não apresenta valores significantes ($\sim 0,1 \text{ V}$), indicando uma pequena resistência interna e à difusão do eletrólito neste material pseudocapacitivo. ^(120–122)

² No processo de armazenamento de carga da PANi, não há a necessidade de difusão iônica estrutural como ocorre nos túneis internos $[2 \times 2]$ do $\alpha\text{-MnO}_2$, ainda assim, há a necessidade de difusão do eletrólito por todo o eletrodo a fim de otimizar a eficiência do comportamento capacitivo.

Tabela 3.1 - Valores de capacitância, eficiência capacitiva e retenção após 1000 ciclos dos compostos puros sintetizados.

	Capacitância Específica (F g ⁻¹)	Eficiência Capacitiva	Capacitância após 1000 ciclos (F g ⁻¹)	Retenção Capacitiva
OG	40,24	95,8%	39,8	99%
α-MnO₂	96,53	96,9%	87,8	91%
PAni	278,56	94,5%	220,0	79%

Fonte: O Autor.

Todos os compostos sintetizados neste trabalho, seja na sua forma pura ou de compósitos, passaram por 1000 ciclos galvanostáticos de carga e descarga a fim de obter sua retenção de capacitância ao longo da ocorrência dos processos de armazenamento e fornecimento de carga. Dentro todos, o OG apresentou a maior retenção capacitiva, cerca de 99%, com valor de capacitância específica de aprox. 40 F g⁻¹ após os 1000 ciclos. Este resultado é, de fato, esperado devido ao OG não apresentar modificação estrutural durante o processo de armazenamento de carga, dado seu mecanismo predominante de dupla camada elétrica. O α -MnO₂ obteve uma retenção capacitiva de aprox. 91%, atingindo capacitância específica de 87,8 F g⁻¹ após a aplicação dos 1000 ciclos de carga e descarga. Sua retenção se apresenta menor que a obtida pelo OG dado seu mecanismo de armazenamento de carga (seção 3.4.4 deste capítulo). Em resumo, segundo Kuo, S-L. et al (2006)⁽¹²³⁾, durante o processo de carga do α -MnO₂ ocorre uma expansão da sua estrutura, observada pelos autores por medidas de raios X, com posterior retorno ao inicial no momento da descarga. Esta expansão deve ser então capaz de causar modificações estruturais irreversíveis ao longo dos ciclos, impedindo que a quantidade inicial disponível de átomos de Mn se apresente agora de forma reduzida após os 1000 ciclos. Outra explicação plausível, seria a inserção irreversível de íons do eletrólito nos túneis estruturais do α -MnO₂. Estes íons aprisionados na estrutura limitariam/bloqueariam o acesso do eletrólito ao interior da estrutura. Por fim, e com a menor retenção de capacitância entre todos os eletrodos formados por compostos puros, a PAni obteve capacitância específica de aprox. 220 F g⁻¹ após 1000 ciclos de carga e descarga, representando 79% do seu valor inicial. Isto ocorre, muito provavelmente, devido as alterações estruturais causadas pela expansão das suas cadeias nos momentos de dopagem e desdopagem a fim de balancear as cargas armazenadas (seção 3.4.5 deste capítulo)

A reversibilidade dos processos de carga e descarga dos compostos apresentados, indicando sua eficiência capacitiva, pode ser calculada pela equação 3.2 abaixo,

$$EC = \frac{t_d}{t_c} \times 100 \quad (3.2)$$

sendo t_d o tempo de descarga e t_c o tempo de carga. A eficiência capacitiva relaciona basicamente o quanto de energia foi utilizada na carga do composto com a energia fornecida por este quando em momento de descarga. Quanto mais próximos de 100%, maior é a reversibilidade dos processos de armazenamento e consequentemente, maior sua eficiência, tornando-o atrativo comercialmente.⁽¹²⁴⁾ Todos os compostos sintetizados neste trabalho apresentaram altos valores de eficiência capacitiva, sendo de 95,8% para o OG, 96,9% para o α -MnO₂ e 94,5% para a PANi, indicando uma alta reversibilidade dos processos de armazenamento de carga, corroborando com a alta simetria observada nas curvas galvanostáticas.

3.4.1.3 Espectroscopia de impedância eletroquímica

A técnica de Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) fornece uma visão completa e detalhada das características elétricas da interface eletrodo/eletrolito, permitindo estudar o comportamento geral de um sistema quando um número grande de processos correlacionados ocorre em diferentes velocidades. As reações na interface eletroquímica moldam sua ocorrência baseadas em parâmetros como a natureza da interface eletrodo-solução, termodinâmica e cinética de reações de eletrodo e efeitos de transporte de massa. Nas reações eletroquímicas, a passagem da corrente através de uma célula eletroquímica representa a transição entre condutividade eletrônica (no eletrodo) e condutividade iônica (na solução).⁽¹²⁵⁾ Esta característica implica que a corrente seria controlada não somente pela resistência da solução, mas, em grande extensão, pela impedância da interface entre eletrodo e solução. Esta impedância de interface, por sua vez, depende de fatores relacionados à velocidade de transferência dos elétrons que fluem através da superfície do eletrodo (processo cinético) e das limitações de transporte de massa (processo difusional).⁽¹²⁵⁾

O conceito de resistência elétrica se define como a habilidade de um elemento do circuito de resistir ao fluxo de corrente elétrica. Segundo a lei de Ohm, o potencial (E) sobre um condutor metálico é proporcional, em temperatura constante, ao fluxo elétrico de corrente (I) através deste condutor. A equação 3.3 apresenta a definição de resistência ôhmica:⁽¹²⁶⁾

$$R = \frac{\Delta E}{\Delta I} = \text{constante}, \quad (3.3)$$

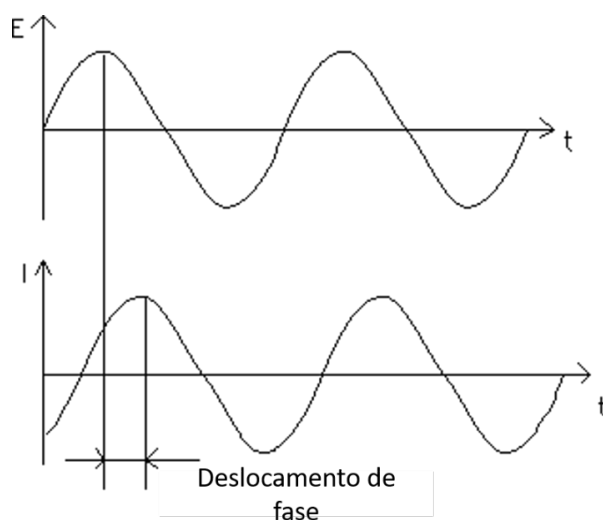
onde a constante proporcional R , resistência elétrica, tem unidade “Ohm” = $\Omega = \text{V A}^{-1}$. No entanto, seu uso é limitado a somente um elemento do circuito – o resistor ideal. As definições de um resistor ideal são particularmente simples:

- Segue a lei de Ohm em todos os níveis de corrente e potencial;
- Seu valor de resistência é independente da frequência;
- A corrente alternada e o potencial estão sempre em fase entre si.

Sistemas eletroquímicos como capacitores, contém elementos de circuito que exibem um comportamento muito mais complexo. Esses elementos nos forçam a abandonar o conceito simples de resistência e, em seu lugar, usar a impedância, um parâmetro de circuito mais geral. Assim como a resistência, a impedância é uma medida da capacidade de um circuito de resistir ao fluxo de corrente elétrica, mas, diferentemente da resistência, não é limitada pelas condições de contorno listadas acima.⁽¹²⁷⁾

A impedância eletroquímica é geralmente medida aplicando-se um potencial alternado (senoidal) a uma célula eletroquímica e medindo o fluxo de corrente através da célula. A corrente de resposta frente ao potencial aplicado será também uma senoidal, porém com deslocamento de fase. Figura 3.6.

Figura 3.6 - Aplicação sinusoidal do potencial e resposta da corrente com deslocamento de fase



Fonte: Adaptado de Gamry Instruments, Basics of Electrochemical Impedance Spectroscopy - Application Notes. <https://www.gamry.com/application-notes/EIS/basics-of-electrochemical-impedance-spectroscopy/> Acesso em 13/03/2020.⁽¹²⁷⁾

Sendo o sinal de excitação (potencial) e o sinal obtido (corrente), ambos senoides, estes podem ser expressos em função do tempo t , sendo o potencial definido como

$$E_t = E_0 \sin(\omega t) \quad (3.4)$$

e a corrente,

$$I_t = I_0 \sin(\omega t + \phi) \quad (3.5)$$

onde E_t e I_t correspondem ao potencial e à corrente em dado momento respectivamente, E_0 a amplitude do potencial aplicado, I_0 a amplitude da corrente obtida, ω a frequência radial ($\text{rad s}^{-1} = 2\pi f(\text{Hz})$), t o tempo e ϕ o deslocamento de fase. Assim, uma expressão análoga à lei de Ohm, para a impedância de um sistema eletroquímico, pode ser expressa como:^(126,127)

$$Z = \frac{E_t}{I_t} = \frac{E_0 \sin(\omega t)}{I_0 \sin(\omega t + \phi)} = Z_0 = \frac{\sin(\omega t)}{\sin(\omega t + \phi)} \quad (3.6)$$

A impedância é, portanto, expressa em termos de uma magnitude, Z_0 , e uma mudança de fase, ϕ , onde $Z_0 = E_0/I_0$

Através da extrapolação da posição para o plano das coordenadas polares e aplicação da relação de identidade de Euler,

$$\exp(j\phi) = \cos \phi + j \sin \phi \quad (3.7)$$

é possível estabelecer a impedância como um número complexo, ficando o potencial e a corrente de resposta respectivamente descritos como

$$E_t = E_0 \exp(j\omega t) \quad (3.8)$$

$$I_t = I_0 \exp(j\omega t - j\phi) \quad (3.9)$$

A impedância pode então ser expressa como um número complexo, ficando representada como:^(126,127)

$$Z(\omega) = \frac{E}{I} = Z_0 \exp(j\phi) = Z_0 (\cos \phi + j \sin \phi) \quad (3.10)$$

Ao transformar a expressão de impedância $Z(\omega)$ em um número complexo, esta passa a ser composta de uma parte real e uma parte imaginária, onde a parte real corresponde a valores de resistência ôhmica ($Z' = R$) e a parte imaginária corresponde a valores de reatâncias indutivas e capacitivas ($Z'' = X$).

$$Z = R + jX = Z_0 \exp(j\phi) \quad (3.11)$$

onde:

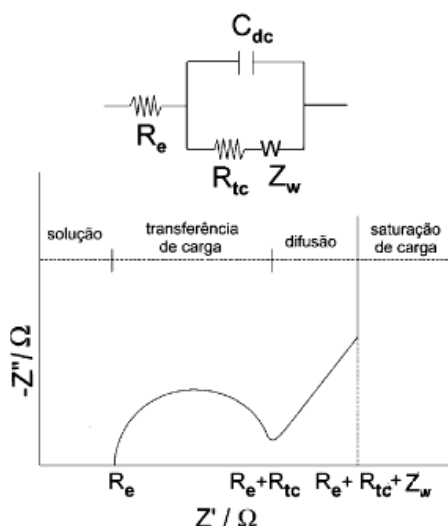
$$\begin{aligned} R &= Z_0 \cos \phi \\ X &= Z_0 \sin \phi \end{aligned} \quad (3.12)$$

Se esta parte real for plotada no eixo X e a parte imaginária no eixo Y de um gráfico, obtém-se o “diagrama de Nyquist”. O diagrama de Nyquist, também conhecido como representação de Argand ou Cole-Cole, diagrama é um plano complexo (real imaginário) de coordenadas cartesianas, em que se tem no eixo das abscissas a parte real (termos resistivos) e

nas ordenadas a parte imaginária (termos capacitivos ou indutivos). Os dados de impedância representados no plano cartesiano sob uma larga variação de frequência consistem em uma série de pontos, cada um representando a grandeza e a direção do vetor de impedância para cada frequência em particular, gerando configurações típicas, de acordo com o mecanismo eletroquímico predominante de cada material analisado.⁽¹²⁸⁾

Medidas de impedância eletroquímica cujos espectros são apresentados em gráficos de Nyquist, em geral, possuem um circuito elétrico associado, composto por diferentes elementos, sejam eles resistores (R), indutores (L) ou capacitores (C). Em geral, diagramas de Nyquist de supercapacitores representam com fidelidade um modelo de circuito proposto por Randles⁽¹²⁹⁾, podendo este ser utilizado como um exemplo da aplicação da EIE, Figura 3.7. O circuito de Randles engloba, além dos processos capacitivos (C_{dl}) e de transferência de carga (R_{ct}), a impedância de Warburg (Z_w), explicada a seguir nesta seção. Este modelo prevê que a corrente Faradaica resultante das transferências eletrônicas na interface eletrodo/eletrolito está sempre associada ao componente capacitivo. Os componentes do circuito e as diferentes regiões de resposta em frequência representam o processo eletroquímico global.⁽¹²⁵⁾

Figura 3.7 - Circuito do tipo Randles e sua resposta idealizada no plano de impedância.



Fonte: CARVALHO DE, L. A.; ANDRADE DE, A. R.; BUENO, P. R. Electrochemical impedance spectroscopy applied in the study of heterogeneous reactions at dimensionally stable anodes. Química Nova, v. 29, p. 796 - 804, 2006.⁽¹²⁵⁾

Tomando como base o circuito de Randles, diagramas de Nyquist de supercapacitores consistem basicamente de três partes: (i) um semicírculo na região de alta à média frequência, atribuída resumidamente à condutividade elétrica dos materiais da cela eletroquímica; (ii) uma

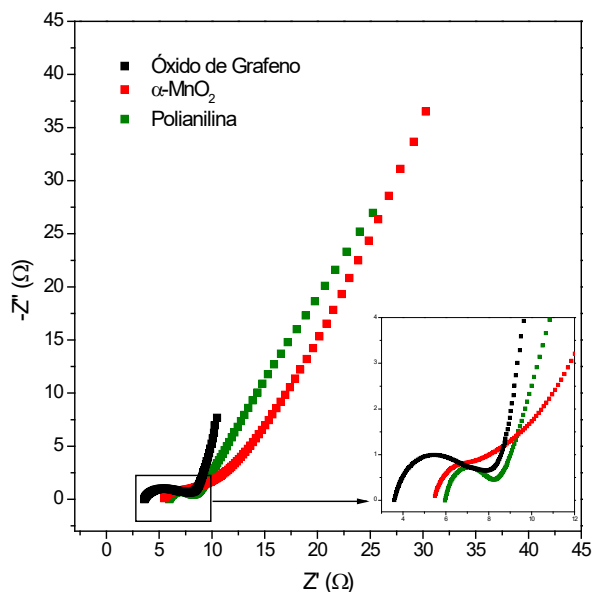
linha reta com inclinação de aproximadamente 45° na região de média à baixa frequência indicando a impedância semi-infinita de Warburg, resultante da relação entre a difusão de íons e seu transporte no eletrólito e; (iii) uma linha vertical em baixas frequências, devido à acumulação de íons na interface do eletrodo.^(111,130–132)

A região inicial de alta frequência está associada com a resistência da solução eletrolítica, R_e . A região de frequências intermediárias está associada com a transferência de carga na interface, R_{tc} . O efeito correspondente da interação entre R_e e R_{tc} é geralmente apresentado no plano de impedância como a forma de um semicírculo. Dois parâmetros são obtidos da análise do semicírculo: R_{tc} que é a medida total apresentada pelo diâmetro deste, e a resistência equivalente em série do material analisado (R_s) obtida no valor máximo de interseção do semicírculo com o eixo real x , a qual está relacionada às contribuições da resistência elétrica intrínseca dos materiais ativos (R_Ω), da resistência do eletrólito (R_e) e da resistência dos condutores elétricos (R_{ce}).^(48,125)

Na região de baixas frequências, a impedância é caracterizada basicamente por processos de transporte de massa por difusão. Em geral, duas regiões podem ser visualizadas no plano de impedância associado a baixas frequências: Uma representada linearmente, com ângulo de fase de aproximadamente 45° , correspondendo a um processo difusional semi-infinito do eletrólito, representada pela impedância de Warburg, Z_w , e uma segunda região em ainda mais baixas frequências, chamada região de saturação, onde a inclinação linear da reta pode atingir um ângulo entre 45° e 90° , associada ao acúmulo de carga no eletrodo e assim, a uma resposta puramente capacitiva. Considerando reações onde a etapa mais lenta está relacionada à difusão iônica em direção a interface, é razoável considerar que a cinética da reação é limitada por esta difusão. Nestas condições o processo difusional é progressivamente limitado pela acumulação de carga eletrônica na interface do eletrodo. O circuito de Randles descreve adequadamente os processos que ocorrem na região de altas frequências. Contudo, na região de baixa frequência, a saturação de carga no eletrodo torna sua análise complexa e a interpretação física extremamente exaustiva sem o uso de recursos de modelagem e cálculos teóricos.⁽¹²⁵⁾

A avaliação da resistência dos processos de transferência de carga e observação do comportamento de difusão iônica na interface eletrólito/eletrodo para todos os compostos puros sintetizados foram realizadas por medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica. Para tanto, utilizou-se uma perturbação potencial de 0,01 V com faixa de frequência variável entre 25 kHz a 0,1 Hz sob a aplicação do potencial de circuito aberto (OCP) estabilizado durante 300 segundos. A Figura 3.8 abaixo apresenta os gráficos de Nyquist obtidos para o carbono OG, α - MnO_2 e PANi.

Figura 3.8 - Espectro de impedância eletroquímica obtido na análise de EIE dos eletrodos de OG, α -MnO₂ e PANi.



Nos três gráficos obtidos, cada curva apresenta um semicírculo na região de alta frequência e uma linha parcialmente vertical, com inclinação de aprox. 45°, na região de baixa frequência. Em altas frequências, a presença do semicírculo está relacionada à resistência de transferência de carga (R_{ct}) dos eletrodos compósitos no sistema eletroquímico. Tal resistência pode ser estipulada pela extrapolação do diâmetro apresentado pelo semicírculo até o ponto de encontro com o eixo de Z' . Visualmente perceptível, o diâmetro do semicírculo de alta frequência apresentado pelo eletrodo de polianilina exibe uma menor magnitude, resultado proveniente da maior condutividade elétrica da estrutura sal de esmeraldina desse polímero frente aos compostos α -MnO₂ e óxido de grafeno. O eletrodo de α -MnO₂ apresenta R_{ct} intermediária entre os compostos puros analisados, ficando o eletrodo de óxido de grafeno com a maior oposição à ocorrência dos processos Faradaicos. No entanto, ainda que existentes, os valores de R_{ct} apresentados por ambos os eletrodos são significativamente baixos, refletindo em uma boa qualidade/condutividade dos eletrodos produzidos. Os valores de R_{ct} e R_s obtidos para os eletrodos analisados são apresentados abaixo na Tabela 3.2.

Tabela 3.2 - Valores de resistência de transferência de carga (R_{ct}) e resistência equivalente em série (R_s) apresentadas pelos eletrodos de OG, α - MnO_2 e polianilina.

	R_{ct} (Ω)	R_s (Ω)
Óxido de Grafeno	3,30	3,60
α-MnO_2	2,54	5,43
Polianilina	2,16	5,96

A resistência equivalente em série dos supercapacitores (R_s) pode ser determinada pela primeira intercessão da curva com a origem do eixo Z' (real) nas regiões de alta frequência dos gráficos de Nyquist. Em altas frequências, o OG, o MnO_2 e a polianilina interceptam o eixo real em respectivamente 3,60, 5,43 e 5,96 Ω . Esta interceptação é conhecida por estar relacionada à resistência elétrica intrínseca dos materiais ativos (R_Ω), à resistência do eletrólito (R_e) e à resistência dos condutores elétricos (R_{ce}). Como os fatores R_e e R_{ce} são sempre os mesmos, dada a utilização do mesmo sistema eletroquímico, o deslocamento na interceptação para maiores valores é devido a um aumento na resistência elétrica dos materiais ativos. O fato de o OG apresentar a menor resistência intrínseca frente ao eletrólito pode estar relacionado à sua melhor molhabilidade, ocasionada pela presença de uma grande quantidade de grupos funcionais oxidados em sua superfície.⁽¹³³⁾ Ainda que os valores apresentados sejam divergentes, a pequena magnitude da diferença a torna capaz de ser desconsiderada para futuras explicações práticas.

A inclinação da reta na região de baixa frequência dos gráficos de Nyquist está relacionada ao comportamento de difusão dos íons na interface entre o eletrodo e o eletrólito. Um capacitor governado totalmente pelo mecanismo de dupla camada elétrica (DCE) apresenta uma linha perfeitamente vertical, enquanto o supercapacitor (pseudocapacitância) inicia com uma inclinação de aproximadamente 45° e se aproxima de uma linha quase vertical somente em regiões de baixa frequência. A região com a inclinação de 45° (região Warburg) é dependente do transporte de massa, ou seja, da difusão dos íons no eletrólito para a interface do eletrodo. Uma curta região de Warburg indica um curto caminho de difusão dos íons, entenda-se, um facilitado acesso dos íons do eletrólito à superfície do eletrodo.

Uma pequena inclinação na reta pode ser observada no início da região de baixa frequência para o espectro de impedância do OG. O comportamento capacitivo deste material é quase integralmente representado pelo mecanismo de DCE, apresentando, por consequência o melhor comportamento capacitivo (comprimento da reta em baixa frequência). Neste sentido, uma reta vertical perfeita poderia ser esperada para regiões de baixa frequência. No entanto, a

presença de grupos funcionais oxidados na estrutura do OG parece exigir uma maior necessidade energética para a ocorrência do processo difusional dos íons do eletrólito, a fim de promover o transporte de massa até a superfície do eletrodo.

Uma primeira hipótese é de que grupos funcionais oxidados na superfície seriam capazes de criar de poços localizados de carga na estrutura do eletrodo, produzindo uma barreira energética que contribui para a limitação cinética da formação da dupla camada elétrica (resistência à velocidade de balanceamento de cargas).

Uma segunda hipótese, que não necessariamente exclui a primeira, seria de que a elevada espessura inferida ao eletrodo pelo processo de montagem, aumentaria a necessidade de difusão do eletrólito a camadas mais internas do eletrodo a fim de balancear as cargas inferidas ao mesmo durante o processo de formação da dupla camada elétrica. Este “atraso” no balanceamento das cargas, causado pelas diferentes barreiras ao processo difusional, ocasionaria em um aumento da resistência do eletrodo, representado pela inclinação da curva, em média > baixa frequência, para maiores valores de Z real (abscissas)

Ambos os materiais puros sintetizados, α -MnO₂ e PANi, apresentam um grau de inclinação da curva espectral de média a baixa frequência maior que o OG, indicando que seus processos de transferência de carga na interface eletrólito/eletrodo tem sua velocidade de ocorrência particularmente governada por processos de difusão iônica para o interior e exterior de suas estruturas. Para o caso do α -MnO₂, este processo é ainda mais evidenciado devido ao fato da necessidade de inserção e extração dos íons do eletrólito ao interior dos túneis internos dos cristais do óxido. Esta necessidade de movimento direcionado reduz a velocidade de estabilização das cargas opostas no eletrodo, sendo apresentada como um aumento no componente de resistência real da curva, caracterizado pela sua maior inclinação nas regiões de média a baixa frequência. O processo difusional limitante para a transferência de carga apresentado pela PANi se justifica pela percolação do eletrólito através de seus poros e intercadeias, também reduzindo a velocidade do processo de estabilização e assim deslocando a curva para maiores valores resistivos.

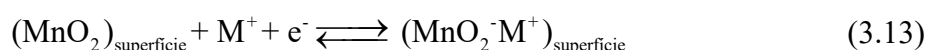
De modo geral, os gráficos de Nyquist apresentados pela Figura 3.8 acima para os diferentes compostos, indicam uma relativa baixa resistência de transferência de carga, característica provavelmente favorecida pela estratégia de montagem do eletrodo de trabalho, onde a adição de carbono ativo visa melhorar a condutividade do eletrodo como um todo. A inclinação das curvas dos materiais, em regiões de média a baixa frequência mostram diferentes intensidades de desvio do comportamento capacitivo ideal (DCE pura, reta vertical, 90°) para comportamentos de pseudocapacitores, onde o mecanismo de armazenamento de carga tem sua

cinética governada por processos difusionais. Mesmo o óxido de grafeno, um substrato de carbono, apresenta um formato de curva em média/baixa frequência que difere do usualmente proposto para materiais de carbono, angulação de 90° devido ao mecanismo de armazenamento de carga exclusivamente por DCE.^(4,6,58,134) Isso sugere que, em concordância com o exposto anteriormente na análise de voltametria cíclica deste material, mesmo seu mecanismo de armazenamento de carga sendo majoritariamente governado por processo de DCE, defeitos em sua estrutura (grupos funcionais oxidados) estão suficientemente próximos para introduzir uma mudança pseudocapacitiva no eletrodo.⁽¹¹²⁾

3.4.2 Mecanismos de Armazenamento de Carga do MnO₂

O processo de armazenamento de energia eletroquímica pelo MnO₂ pode ser datado de mais de 150 anos, remetendo ao trabalho de Leclanché na década de 1860, o qual serviu como base para a construção da célula primária de Zn/MnO₂, dominando a química de baterias primárias por séculos.^(30,135) Nessas células, o MnO₂ é usado como cátodo e armazena a carga por um processo de injeção dupla, envolvendo a redução do Mn⁴⁺ nos óxidos pelos elétrons do circuito externo e a inserção de prótons das soluções aquosas na estrutura a fim de balancear a carga resultante. Com o rápido desenvolvimento tecnológico e a crescente necessidade de densidade de energia em dispositivos eletrônicos, baterias secundárias de íon de lítio (LIB) de alta tensão atraíram cada vez mais pesquisas e, óxidos de Mn com estruturas 1D, 2D e 3D foram estudados como materiais catódicos. Estes dispositivos se fundamentam basicamente pela difusão e armazenamento de íons Li⁺ do eletrólito nos túneis estruturais do MnO₂, enquanto elétrons são inseridos nos íons Mn(IV) para equilibrar a carga. Os íons Mn(IV) se tornam então Mn(III) e os elétrons são armazenados em um processo de inserção/extração de íons de lítio totalmente reversível.⁽³⁰⁾ A utilização de óxidos de manganês para armazenamento de energia eletroquímica continuou então a se expandir para novas aplicações, mais recentemente no campo de capacitores eletroquímicos e assim, com o objetivo de otimizar o desempenho pseudocapacitivo do MnO₂, seus mecanismos de armazenamento de carga têm sido intensamente estudados.^(136,137)

Como forma de descrever o processo de armazenamento de carga do MnO₂, um mecanismo baseado na adsorção química de cátions de metais do eletrólito em sua superfície foi inicialmente proposto, cuja equação de reação redox pode ser definida como:



com M^+ representando cátions de metais alcalinos (Li^+ , Na^+ ou K^+).

A proposição da ocorrência deste mecanismo no processo de armazenamento de carga do MnO_2 se confirma em um estudo publicado por LEE, H. Y. et al (1999)⁽¹⁰⁷⁾ no qual, dentre outras informações, os autores buscaram determinar se as reações pseudocapacitivas que ocorrem na superfície do eletrodo são governadas majoritariamente por prótons ou cátions de metais alcalinos presentes no eletrólito. No referido estudo, os autores observaram uma variação negligenciável nos valores de capacitância específica do MnO_2 após a aplicação de uma série crescente de correntes de descarga, utilizando eletrólitos aquosos com valores ácidos e básicos de pH. Considerando a maior mobilidade de prótons frente a cátions de metais alcalinos em eletrólitos aquosos, a inexistência de diferença considerável na capacitância fez com que os autores descartassem então prótons como espécies dominantes que controlam as reações de superfície. Observações de significantes alterações nos voltamogramas cíclicos na presença de diferentes cátions de metais alcalinos (Li^+ , Na^+ e K^+), em mesmo pH, permitiu mais uma vez corroborar com a conclusão de que o processo de armazenamento de carga que ocorre na superfície do eletrodo é governado majoritariamente pela adsorção de cátions presentes no eletrólito, chegando ainda ao valor de um íon K^+ para cada Mn^{3+} presente na superfície do eletrodo.⁽¹⁰⁷⁾

No entanto, ainda que o mecanismo de armazenamento superficial de fato ocorra e contribua para o comportamento capacitivo do MnO_2 , alguns estudos mostraram eletrodos compostos por MnO_2 com valores de capacitância específica muito maiores que os valores esperados por este mecanismo (somente adsorção superficial).

Em seu trabalho, Jeong, Y. U. e Manthiram, A. (2002)⁽¹³⁸⁾ sintetizaram diversas amostras de MnO_2 , obtendo uma ampla variação nos valores de área superficial e capacitância específica destes materiais. Enquanto uma de suas amostras com área superficial BET de $391 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ apresentou valor de capacitância específica de 234 F g^{-1} , uma segunda amostra com área superficial BET de apenas $7 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ apresentou valor de capacitância específica considerável de 109 F g^{-1} ; uma redução de aprox. 98% em sua área superficial e somente aprox. 53% no valor de capacitância específica. O resultado contradiz o que poderia ser esperado para o mecanismo de armazenamento superficial, ou seja, a dependência linear entre a área superficial e o valor de capacitância específica, onde materiais com baixa área superficial apresentem baixos valores de capacitância específica; uma vez que a transferência de carga estaria limitada exclusivamente à superfície do MnO_2 .

Em cálculos de capacitância específica superficial teórica, Brousse, T. et al. (2006)⁽¹³⁷⁾, chegaram a um valor de 110 mF cm^{-2} , baseados na suposição de que o mecanismo de

armazenamento e transferência de carga é puramente Faradaico e limitado à superfície do MnO_2 . No entanto, analisando trabalhos publicados na literatura, os autores descobriram que a maioria das amostras sintetizadas apresentava valores de capacitância específica mais alta que este valor superficial teórico. Ainda em seu trabalho, os autores observaram que ao atingir valores de área BET em torno de $200 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, o valor de capacitância atingia um máximo e qualquer aumento adicional da área superficial não fornecia armazenamento de carga adicional. Estimaram então que, embora pudessem haver diferentes razões para este comportamento, uma combinação de fenômenos de armazenamento de carga envolvendo tanto a superfície quanto a estrutura interna do óxido deveriam ser plausíveis.

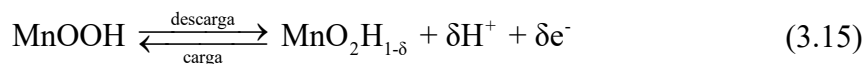
Assim, a fim de explicar a discrepância observada nos valores de capacitância específica em materiais de MnO_2 de baixa área superficial, um novo mecanismo de armazenamento de carga envolvendo a estrutura interna dos óxidos de Mn foi proposto. Neste mecanismo, o processo redox é governado principalmente pela inserção/extração de prótons e cátions de metais alcalinos do eletrólito nos/dos túneis estruturais do MnO_2 , podendo ser expresso por: ⁽¹³⁹⁾



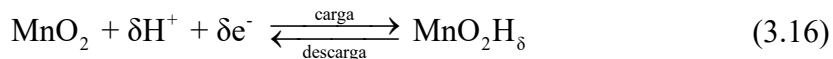
onde M^+ representa prótons ou cátions de metais alcalinos (Li^+ , Na^+ ou K^+)

Dentro deste contexto, Pang, S-C et al. (2000)⁽⁸⁴⁾ propuseram em seu estudo que a alta capacidade de armazenamento de carga do MnO_2 ocorre devido à alta difusão de prótons para dentro e para fora dos túneis de sua estrutura cristalina, onde acreditam que a pseudocapacitância se origina principalmente como um resultado de processos redox associados com a redução do MnO_2 a MnOOH . Segundo os autores, o início da redução do MnO_2 envolve a incorporação de prótons e elétrons na estrutura de túneis do cristal, seguido pela dilatação desta estrutura cristalina e a eventual formação de uma fase amorfa de MnOOH , processo que ocorre de forma totalmente homogênea, reversível e sem mudança de fase caso os ciclos de carga e descarga se limitem à uma janela de potencial que corresponda à maior estabilidade e reversibilidade das reações redox que ocorrem nos eletrodos. Como dispositivos supercapacitores geralmente utilizam dois eletrodos iguais ou similares, os autores ainda descreveram os processos redox que ocorrem no MnO_2 envolvendo a intercalação de prótons entre o eletrodo positivo e negativo, podendo ser representados como:

Eletrodo positivo:



Eletrodo negativo

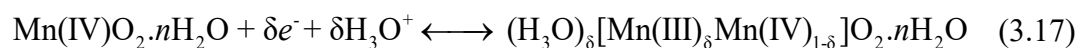


Alguns anos mais tarde, buscando investigar os processos que contribuem para a formação do mecanismo de armazenamento de carga do MnO_2 e determinar se os processos estão limitados à superfície do óxido ou também ocorrem no “*bulk*” da estrutura, Toupin, M. et al. (2004)⁽⁸²⁾, realizaram medidas de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) de eletrodos de $\alpha\text{-MnO}_2$ submetidos a processos de carga (0,0V) e descarga (0,9V) em eletrólito aquoso de Na_2SO_4 . Inicialmente, seus resultados de XPS mostraram que, para eletrodos formados por filmes finos de $\alpha\text{-MnO}_2$, é possível observar variação no número de oxidação do Mn entre +3 (estado reduzido) e +4 (estado oxidado), obtendo ainda o valor de +3,6 para o material recém-sintetizado. O mesmo não foi observado para eletrodos de maior espessura, onde após a aplicação dos mesmos potenciais de carga ou descarga, nenhuma variação na valência do Mn foi detectada, permanecendo em cerca de +3,5. A leitura do potencial destes eletrodos de elevada espessura, após algum tempo da aplicação do processo de carga ou descarga, revelou um deslocamento do potencial inicialmente aplicado para valores originalmente obtidos de potencial de circuito aberto – PCA- aprox. 0,46 V. Este fenômeno indicaria que possivelmente a superfície do eletrodo estaria retornando ao seu estado natural de oxidação através de uma reação redox impulsionada pelo potencial químico formado entre a superfície e o “*bulk*” do óxido. Com esta observação, os autores sugerem então que para eletrodos de maior espessura somente a superfície do MnO_2 estaria envolvida nas reações redox pseudocapacitivas. No caso dos eletrodos formados por filmes finos, após aplicação de corrente constante de carga e análise por XPS, os autores observaram a presença de cátions Na^+ intercalados à estrutura do MnO_2 , indicando que além da superfície, uma camada interna da estrutura do cristal também seria capaz de participar dos processos de armazenamento de carga. Além disso, a quantidade observada de Na^+ inserida no eletrodo foi muito menor do que a necessária para estabilizar totalmente a quantidade de carga transferida durante o processo de redução, levando os autores a acreditarem que, além de Na^+ , prótons possam ser utilizados para balancear a total variação de valência do Mn durante o armazenamento de carga.

Kuo, S-L, et al (2006)⁽¹²³⁾ também realizaram estudos na tentativa de identificar com precisão as contribuições para o mecanismo de armazenamento de carga nos óxidos de Mn(IV).

Inicialmente, aplicaram um potencial de 0,5 V sobre eletrodos de MnO₂ em diferentes eletrólitos formados por sais de metais alcalinos e os avaliaram via XPS. Nestas análises, os autores identificaram espécies de Mn que possuíam uma valência média menor que +4 localizadas abaixo da superfície do filme. Durante análises de difratometria de raios X com luz síncrotron, os autores observaram alterações na posição dos picos de difração do MnO₂ após a polarização em todos os eletrólitos empregados no estudo; havendo um deslocamento para menores ângulos durante a varredura catódica com consequente retorno para o ângulo característico durante a varredura anódica, sugerindo claramente uma expansão reversível da estrutura cristalina do óxido. A observação desta expansão da estrutura cristalina indica, para os autores, que a pseudocapacitância do MnO₂ deveria envolver então, a intercalação/inserção de cátions do eletrólito no “*bulk*” da estrutura cristalina do óxido, e não somente uma simples adsorção superficial.⁽¹²³⁾ Como conclusão, os autores estabelecem então que a transferência de carga que ocorre nos materiais de MnO₂ durante os ciclos de carga e descarga são balanceados pela inserção e extração de prótons e cátions da solução para dentro e para fora de sua estrutura, cujas reações concorrentes são representadas como:

Prótons:



Cátions:



Mais recentemente, Zhai, D. et al (2011)⁽¹³⁹⁾, também propuseram a ocorrência tanto de mecanismos de armazenamento de carga em túneis quanto de armazenamento superficial. A fim de investigar a coexistência e a real contribuição de cada um dos mecanismos de armazenamento propostos, os autores sintetizaram e caracterizaram eletroquimicamente amostras de α-MnO₂ cujos túneis internos (2x2) estavam inicialmente ou vazios ou pré-preenchidos com cátions (K-MnO₂ e Ba-MnO₂). De acordo com sua teoria do mecanismo de armazenamento em túneis, se grande parte dos canais estruturais do MnO₂ estiverem desocupados, prótons e cátions de metais alcalinos poderiam ser inseridos e extraídos livremente do seu interior durante os processos redox de transferência de carga. Caso os túneis do MnO₂ estejam pré-preenchidos com cátions metálicos que não possam ser facilmente removidos, a inserção e extração de cátions do eletrólito poderia não ocorrer e, assim, o mecanismo de armazenamento em túneis não teria efeito significativo sobre os valores de

capacitância específica. Em seus estudos, os autores observaram que para uma lenta velocidade de varredura (2 mVs^{-1}), o valor de capacitância específica do $\alpha\text{-MnO}_2$ vazio é extremamente maior que os apresentados pelos compostos pré-preenchidos (K-MnO_2 e Ba-MnO_2), onde a principal diferença é que os túneis do Ba-MnO_2 e K-MnO_2 são previamente estabilizados por cátions $\text{Ba}^{2+}/\text{K}^+$ em seu interior. Como consequência, estes cátions já pré-existent na estrutura atuam de maneira a impedir que novos cátions da solução eletrolítica se intercalem na estrutura do óxido, fazendo com que seja eliminada proposta de mecanismo de armazenamento em túneis, e a capacitância específica do Ba-MnO_2 e K-MnO_2 seja atribuída somente a um mecanismo de armazenamento de superfície. Para o $\alpha\text{-MnO}_2$, com túneis estruturais desocupados, a inserção e a extração de cátions do eletrólito não possui impedimento, favorecendo o mecanismo de armazenamento em túneis e consequentemente aumentando o valor da capacitância específica observada para este material. No momento em que uma maior velocidade de varredura é aplicada (50 mVs^{-1}), a capacitância específica do $\alpha\text{-MnO}_2$ apresenta uma drástica redução, cerca de 70%, enquanto Ba-MnO_2 e K-MnO_2 permanecem com basicamente os mesmos valores. A conclusão de tal ocorrência é de que, em velocidade de varredura lenta, tanto prótons quanto cátions em solução teriam tempo suficiente para interagir tanto com a superfície do $\alpha\text{-MnO}_2$ quanto para intercalar em seus túneis estruturais, tornando efetivo ambos os mecanismos de armazenamento em túneis e em superfície. Ao ser aumentada a velocidade de varredura, estes mesmos prótons e cátions não possuiriam tempo suficiente para intercalar de forma eficiente na estrutura de túneis do material, mas, ainda seriam capazes de chegar até sua superfície, o que levaria à uma redução da participação do mecanismo de armazenamento em túneis e tornaria o armazenamento superficial o mecanismo efetivo na contribuição para a capacitância específica do $\alpha\text{-MnO}_2$.

Até o presente momento, a grande maioria dos pesquisadores parece aceitar o mecanismo de armazenamento em túneis como o mecanismo principal e com maior contribuição para os valores de capacitância específica de materiais de MnO_2 , embora a contribuição do mecanismo de armazenamento superficial no desempenho capacitivo do MnO_2 não deva ser desprezada.⁽¹⁴⁰⁾ Ainda que haja um consenso geral de que o armazenamento de carga em materiais formados por MnO_2 envolva a transferência de elétrons para o Mn, seu mecanismo de armazenamento de carga ainda precisa ser esclarecido com mais detalhes, visto que a real contribuição de cada um dos mecanismos apresentados, no balanço total das cargas transferidas, permanece incerto. Por exemplo, o real papel dos prótons e da água adsorvida física ou quimicamente, ou a influência das propriedades físico-químicas, como tamanho de partícula, morfologia, estruturas cristalinas, área superficial específica ou estado da superfície,

ainda não foram totalmente compreendidos. O conhecimento detalhado do mecanismo de armazenamento de carga do MnO_2 será de vital importância para determinar os fatores de controle que governam o processo de armazenamento e para desenvolver materiais e estruturas de eletrodos com otimizado desempenho eletroquímico.

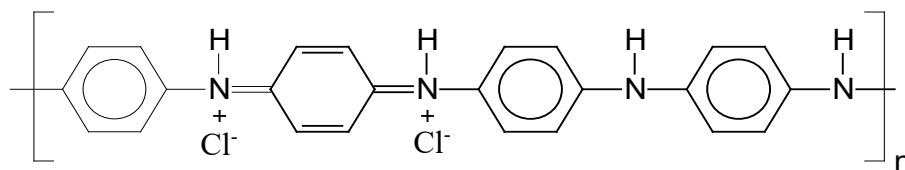
3.4.3 Mecanismo de Armazenamento de Carga da PANi

Polímeros condutores, assim como os óxidos de metais de transição, geralmente são capazes de sofrer reações Faradaicas rápidas e reversíveis ao longo de todo seu volume presente no eletrodo. Esta característica faz com que apresentem altos valores de capacitância específica quando comparados a eletrodos de carbono.

Juntamente com o MnO_2 , a polianilina se apresenta como um dos materiais mais promissores para a aplicação em eletrodos de supercapacitores. Devido à PANi apresentar elevada condutividade elétrica em seu estado de oxidação parcial (sal de esmeraldina), é possível considerar participação do mecanismo de armazenamento de carga através da dupla camada elétrica para este polímero ⁽¹⁴¹⁾. No entanto, a partir do princípio de que a PANi pode ser oxidada e reduzida, também deve-se considerar um mecanismo pseudocapacitivo.⁽¹⁴²⁾ De fato, quando a PANi é utilizada como material ativo em supercapacitores, a aplicação de potencial elétrico a fim de induzir os processos Faradaicos de armazenamento de carga induz modificações químicas em sua estrutura, acompanhadas de transições entre os vários estados de oxidação apresentados por este polímero.^(142,143) A pseudocapacitância então, ocorre juntamente com uma menor contribuição da capacitância de dupla camada elétrica, onde a transferência de carga via elétrons é realizada por adsorção, intercalação e reações redox rápidas e reversíveis na superfície do eletrodo. Os íons adsorvidos no processo não realizam reações ou possuem ligações químicas com os átomos do eletrodo, uma vez que somente ocorre uma transferência de carga.

Em supercapacitores formados por PANi como material ativo, o armazenamento de elétrons via pseudocapacitância é obtido pela alternância do estado de dopagem da sua estrutura através da injeção de carga, juntamente com a inserção/extração de ânions do eletrólito nas suas cadeias durante processos de oxidação/redução respectivamente, a fim de neutralizar estes estados. Naturalmente a polianilina na forma de sal de esmeraldina apresenta uma dopagem tipo p, com estrutura parcialmente oxidada, apresentada na Figura 3.9 abaixo.

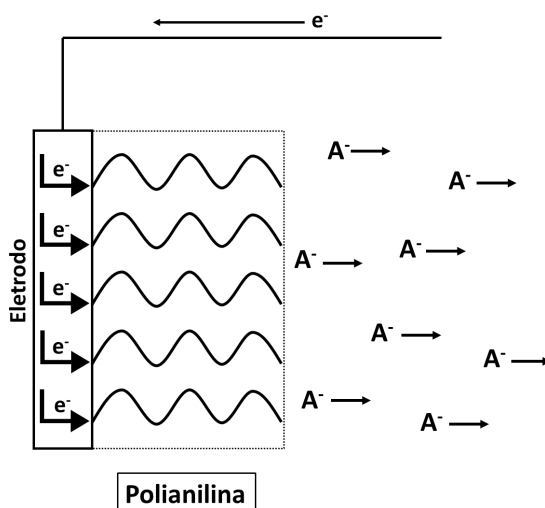
Figura 3.9 - Estrutura da polianilina na forma condutora de sal de esmeraldina.



Fonte: Adaptado de FREITAS, P. S. D. **Síntese da polianilina em escala piloto e seu processamento**. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Estadual de Campinas. Campinas, SP, p. 63p. 2000.⁽⁷⁴⁾

As cargas positivas residuais são, em geral, balanceadas por íons do eletrólito no qual essa forma polimérica é sintetizada, sendo mais comum o Cl^- (HCl) e o HSO_3^- (H_2SO_4). Durante o processo de carga do eletrodo, estas cadeias da polianilina são parcialmente reduzidas, fazendo com que haja a extração dos ânions presentes em sua estrutura, Figura 3.10.

Figura 3.10 - Ilustração do comportamento pseudocapacitivo da PANi durante o processo de carga.



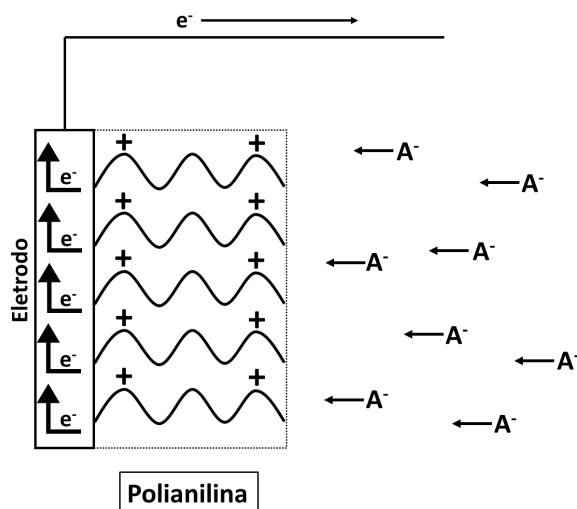
Fonte: Adaptado de WANG, H.; LIN, J.; et al. Polyaniline (PANi) based electrode materials for energy storage and conversion. **Journal of Science: Advanced Materials and Devices**, v. 1, n. 3, p. 225–255, 2016.⁽¹⁴³⁾

A equação simplificada para este processo de carga pode ser representada como:⁽¹⁴⁴⁾



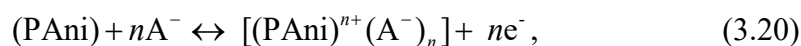
sendo A^- os ânions do eletrólito. O processo contrário, de descarga do eletrodo, ocorre com a oxidação das cadeias estruturais da PANi e a liberação dos elétrons armazenados, transformando as cadeias de polianilina em policátions, nas quais ânions do eletrólito se intercalam a fim de proporcionar a eletroneutralidade, Figura 3.11.

Figura 3.11 - Ilustração do comportamento pseudocapacitivo da PANi durante o processo de descarga.



Fonte: Adaptado de WANG, H.; LIN, J.; et al. Polyaniline (PANi) based electrode materials for energy storage and conversion. **Journal of Science: Advanced Materials and Devices**, v. 1, n. 3, p. 225–255, 2016.⁽¹⁴³⁾

Cuja reação simplificada pode ser expressa como:⁽¹⁴⁴⁾



sendo A^- os ânions do eletrólito.

Diferente do que ocorre nos óxidos de metais de transição, em que somente parte do material ativo está disponível para as reações Faradaicas, na PANi, dada sua elevada condutividade e porosidade, todas as cadeias poliméricas estão expostas aos processos de dopagem/desdopagem durante os ciclos de carga e descarga. Por um lado, esta propriedade permite que este polímero atinja altos valores de capacitância específica, no entanto, a grande alteração volumétrica causada pela expansão e encolhimento da estrutura no momento da inserção e extração dos ânions do eletrólito, causam uma progressiva degradação do eletrodo através do rompimento da estrutura das cadeias poliméricas, diminuindo o ciclo de vida geral da PANi. Uma estratégia para otimizar este limitado ciclo de vida da polianilina como material ativo de supercapacitores é sua combinação com substratos de carbono, formando um compósito híbrido capaz de se adaptar às alterações volumétricas do polímero e assim eliminar a degradação mecânica do eletrodo.^(142–146)

3.4.4 Compósitos Híbridos Binários

Uma abordagem efetiva para superar as limitações eletrônicas e iônicas decorrentes das suas deficiências estruturais intrínsecas (detalhadas no capítulo I deste trabalho) é a construção de eletrodos montados por compósitos híbridos formados pela união de cada material pseudocapacitivos apresentado com materiais de carbono de alta condutividade elétrica, elevada porosidade e área superficial, atuando como uma rede condutora capaz de otimizar o acesso de íons e elétrons à toda a massa de material ativo, mantendo assim as propriedades atrativas de cada componente individual e compensando suas deficiências.^(58,108,114)

Uma busca pela literatura apresenta uma ampla gama de trabalhos baseados no desenvolvimento de compósitos binários formados por diferentes materiais de carbono/polímeros condutores^(18,48,52,147) e materiais de carbono/MnO₂.^(35,148,149) Uma primeira análise dos resultados apresentados nestes trabalhos, pode sugerir que o aumento do valor da capacitância apresentado pelos eletrodos formados pelos compósitos binários provém diretamente do fato dos materiais de carbono contribuírem com a capacitância de dupla camada elétrica. Tal contribuição, no entanto, é responsável por somente uma pequena parte do aumento capacitivo, visto que geralmente estes materiais (carbono) estão presentes em pequenas quantidades e apresentam valores de capacitância relativamente baixos. Sendo assim, devem existir outros tipos de interações entre os materiais de carbono e compostos pseudocapacitivos, como o MnO₂ e a polianilina. De fato, sugere-se que dois tipos de interações possam ocorrer, sendo resumidamente explicadas a seguir.

Um primeiro tipo seria a interação eletrostática entre as cargas positivas ao longo da estrutura dos materiais pseudocapacitivos e as cargas negativas dos diferentes grupos oxidados presentes na superfície do substrato de carbono. Estas cargas negativas seriam capazes de facilitar a remoção de elétrons da estrutura dos materiais pseudocapacitivos via oxidação. Também, no momento em que o eletrodo é submetido a uma corrente de redução, a inexistência de mobilidade das cargas negativas presentes no substrato de carbono, devido aos grupos funcionais contendo oxigênio, forçam os cátions do eletrólito a percolar na estrutura do eletrodo a fim de manter a neutralidade elétrica do compósito. Isso significa que, neste caso, a adição de substratos de carbono a materiais pseudocapacitivos promove uma melhora do comportamento capacitivo do compósito não só pela facilitação da ocorrência dos processos redox como também pelo auxílio potencial do processo difusional.

O segundo tipo de interação, cuja hipótese é proposta por Chen, Z. G., 2013⁽¹⁰⁸⁾, é conhecida como π - π *stacking*. As ligações químicas em materiais de carbono e principalmente

polímeros condutores incluem ligações π altamente conjugadas, que devido a sua insaturação apresentam uma alta tendência a formar novas ligações. Um exemplo típico desta tendência é a interação π - π *stacking* entre folhas de grafeno, cuja conjugação resulta no grafite, um material não metálico de alta condutividade elétrica. Similar ao que acontece entre folhas de grafeno na formação do grafite, quando as ligações conjugadas de polímeros condutores e materiais de carbono se aproximam, na formação da interface do compósito binário híbrido, ocorre a interação π - π *stacking*, cuja consequência é um aumento no efeito de deslocalização de elétrons nas ligações conjugadas do polímero. Essa deslocalização, por sua vez, reduz o número de monômeros envolvidos em cada transferência de elétrons e, consequentemente, quanto menos monômeros são utilizados em cada transferência de elétrons, maior é capacidade total de transferência de elétrons do polímero.

Além dos polímeros condutores, elétrons deslocalizados estão presentes em muitos materiais semicondutores, especialmente em óxidos de metais de transição, como o MnO_2 . Desta forma, esta "conjugação interfacial" também é passível de ocorrência em compósitos híbridos formados por materiais de carbono e óxidos de metais de transição, levando a um esperado aumento do comportamento capacitivo do eletrodo.^(150–152) No entanto, para que a conjugação interfacial seja eficiente e proporcione um aumento efetivo da capacitância do compósito, o material sintetizado deve apresentar uma otimizada interface entre seus materiais constituintes, somada ainda a uma estrutura de poros capaz de fornecer elevada condutividade elétrica e iônica.

Como forma de observar o comportamento eletroquímico capacitivo, juntamente com o respaldo científico sobre a necessidade de futura modificação da síntese e design do eletrodo produzido, compósitos binários de OG/ α - MnO_2 e OG/PAni de diferentes proporções em massa, formados pelos materiais sintetizados neste trabalho sem qualquer modificação, foram eletroquimicamente avaliados.

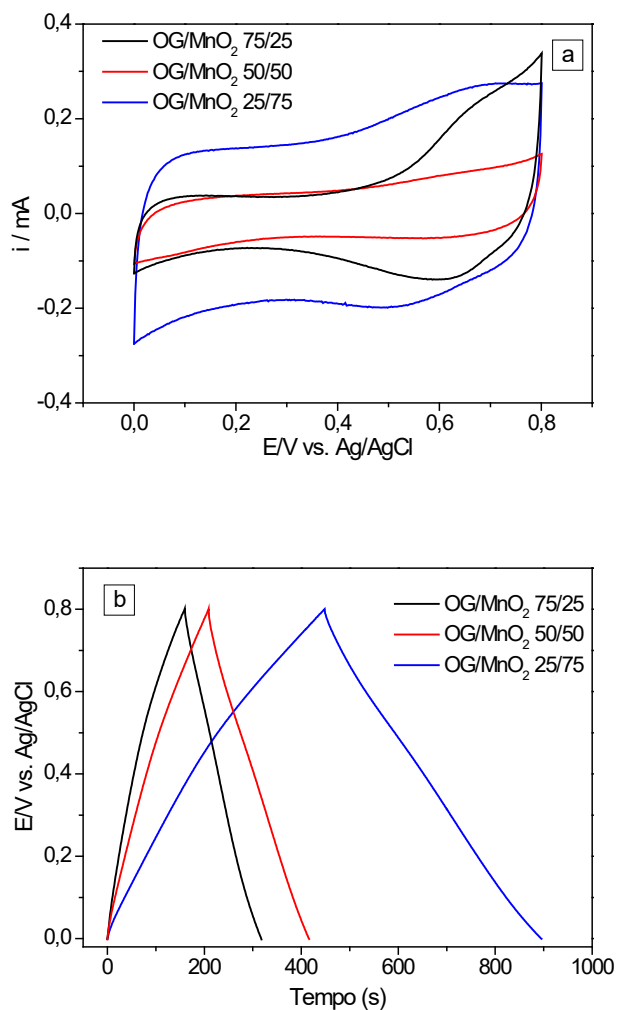
Cada compósito binário, OG/ α - MnO_2 e OG/PAni, foi sintetizado em 3 porcentagens mássicas diferentes referentes aos seus constituintes, sendo 75/25, 50/50 e 25/75, apresentadas nas tabelas 2.1 e 2.2, seção 2.3.1.4 e 2.3.1.5 deste trabalho respectivamente.

3.4.4.1 Binários OG/ α - MnO_2

Abaixo, nas Figuras 3.12 (a) e (b), são apresentados os voltamogramas cíclicos e cronopotenciogramas dos compósitos formados por OG e α - MnO_2 , permitindo identificar a

variação do comportamento capacitivo do compósito binário ao ser proporcionalmente adicionado à este um material pseudocapacitivo semiconductor.

Figura 3.12 - a) Voltamogramas e b) Curvas cronopotenciométricas obtidas no estudo eletroquímico dos compósitos OG/ α -MnO₂ de diferentes proporções.



Para o compósito formado por 75% de óxido de grafeno e apenas 25% de α -MnO₂, um perfil voltamétrico (Figura 3.12(a)) semelhante ao de óxido de grafeno puro é observado (Figura 3.3), possuindo curvas galvanostáticas de carga e descarga (Figura 3.12(b)) bastante simétricas. Neste caso, a massa de material pseudocapacitivo e sua respectiva distribuição sobre a superfície ativa do substrato de carbono não parece ser altamente eficiente na contribuição para o perfil capacitivo do compósito, havendo pouca contribuição do mecanismo pseudocapacitivo proporcionado pelo α -MnO₂.

No que concerne a capacitância específica do compósito OG/ α -MnO₂ 75/25, um valor de 99,34 F g⁻¹ foi obtido, indicando que a adição de apenas 25% em massa de α -MnO₂ refletiu

em um aumento de mais de 140% relacionado ao valor de capacitância específica apresentado pelo óxido de grafeno puro, Tabela 3.1. No entanto, quando o valor apresentado pelo compósito é comparado com o valor de capacitância obtido para o α -MnO₂ puro, 96,53 F g⁻¹, somente um aumento de cerca de 3% é observado. Este fato pode estar possivelmente relacionado à baixa condutividade elétrica do compósito formado influenciado pela elevada proporção de óxido de grafeno no compósito, limitando a mobilidade eletrônica dentro da camada de material ativo. Também, como para eletrodos de alta espessura somente uma pequena camada superficial é efetivamente ativa na formação do comportamento capacitivo do compósito, limitada pelo efeito de bulk do eletrodo, acredita-se que uma parte considerável da massa sintetizada de α -MnO₂ não esteja ativamente disponível ao eletrólito para a ocorrência de reações Faradaicas.

No compósito em que 50% da massa total do eletrodo corresponde ao α -MnO₂ sintetizado, o voltamograma obtido passa a apresentar um perfil capacitivo semelhante ao retangular ideal, indicando que nesta proporcionalidade inicia-se a ocorrência majoritária de processos pseudocapacitivos frente à dupla camada elétrica. Em alinhamento com o teoricamente esperado, ao aumentar a proporção em massa de α -MnO₂ no compósito OG/ α -MnO₂ para 50% do total, observou-se também um aumento no valor de capacitância específica, 130 F g⁻¹, dada pelo aumento nos tempos de carga e descarga do compósito apresentados pela Figura 3.12(b). Ainda que o aumento no valor de capacitância específica tenha sido obtido, sua magnitude não foi considerável, visto uma diferença positiva de apenas aprox. 31% mesmo com um aumento de 100% na massa de α -MnO₂ relativa ao compósito OG/ α -MnO₂ 75/25. A baixa porcentagem de aumento sugere que, dada a alta relação entre massa/volume do óxido de grafeno, mesmo havendo uma menor participação deste frente ao α -MnO₂, o compósito ainda apresenta condutividade eletrônica relativamente baixa capaz de limitar a mobilidade de portadores de carga, fazendo com que haja uma redução na corrente capacitiva. Também plausível, é o fato de grande parte do dióxido parece ainda não estar acessível ao eletrólito, onde o efeito de bulk do eletrodo acaba por comprometer o acesso do eletrólito ao material pseudocapacitivo do eletrodo, limitando a condutividade iônica no compósito e reduzindo a eficiência do comportamento capacitivo.

No último dos compósitos OG/ α -MnO₂ avaliados, onde 75% da massa sintetizada corresponde ao material pseudocapacitivo, pode-se observar tanto o aumento do perfil voltamétrico retangular ideal, Figura 3.12(a), como uma considerável melhora no tempo da curva de carga e descarga triangular do eletrodo, Figura 3.12(b), indicando uma elevada otimização do comportamento capacitivo deste compósito com consequente aumento no valor

da capacitância específica, 279,8 F g⁻¹. Nestas condições, parece haver uma maior utilização eletroquímica do material pseudocapacitivo, onde a reduzida massa de óxido de grafeno se comporta somente como um esqueleto de ancoramento para o α -MnO₂, fazendo com que haja uma melhora na condutividade eletrônica e iônica do compósito. O aumento da massa de MnO₂, e consequente redução % de óxido de grafeno, parece melhorar a porosidade do eletrodo, favorecendo a criação de canais passíveis de percolação pelo eletrólito. Ainda que o mesmo efeito de bulk e prensagem do eletrodo, já apresentados, interfira negativamente da mesma forma no estudo eletroquímico deste compósito, um pequeno aumento na porosidade e na massa ativa de α -MnO₂ na superfície ativa do eletrodo seriam capazes de fornecer a melhora comportamento capacitivo observado.

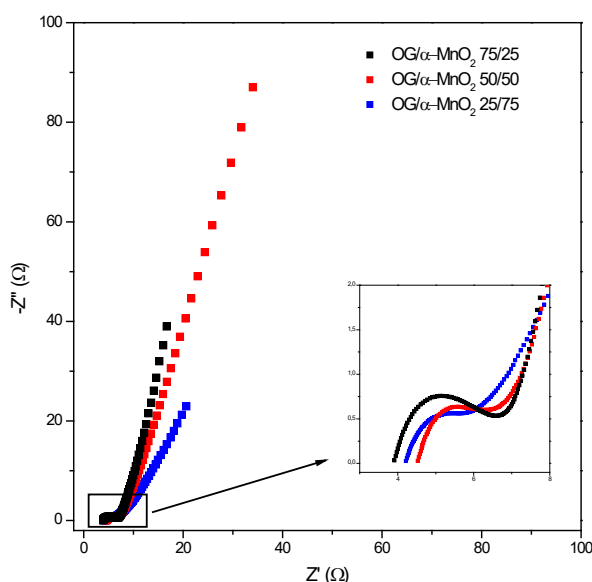
Ambos os 3 eletrodos formados por OG e α -MnO₂ em diferentes proporções, assim como os eletrodos puros, foram submetidos a testes de carga e descarga pela aplicação de 1000 ciclos galvanostáticos. A análise dos resultados obtidos permite identificar um padrão decrescente de valores de retenção capacitiva, o qual diminui à medida em que diminui a proporção de óxido de grafeno no compósito. Com base no observado, pode-se concluir que o OG é capaz de limitar as alterações estruturais dos túneis do α -MnO₂ causadas pelo processo de carga e descarga. Essa limitação é maior quanto maior é sua proporcionalidade em massa no compósito. No entanto, ainda que haja uma redução na retenção capacitiva apresentada pelos eletrodos após 1000 ciclos, à medida em que a proporcionalidade de α -MnO₂ nos compósitos é aumentada, todos os valores tanto de retenção quanto de capacitância específica observados, são maiores que o apresentado pelo eletrodo construído com α -MnO₂ puro após o mesmo período de ciclagem. Abaixo, na Tabela 3.3, são apresentados os valores de capacitância específica, eficiência capacitiva e retenção capacitiva obtidos para os diferentes compósitos OG/ α -MnO₂ analisados neste trabalho.

Tabela 3.3 - Valores de capacitância, eficiência capacitiva e retenção obtidos para os diferentes compósitos proporcionais OG/ α -MnO₂

OG/α-MnO₂	Capacitância Específica (F g⁻¹)	Eficiência Capacitiva	Capacitância após 1000 ciclos (F g⁻¹)	Retenção Capacitiva
75/25	99,3	98,8%	95,9	97%
50/50	130,0	100%	122,1	94%
25/75	279,8	99,7%	257,3	91%

A fim de compreender melhor as vantagens proporcionadas pela construção dos compósitos híbridos de OG/ α -MnO₂ em diferentes proporções como eletrodos de supercapacitores, as características cinéticas dos eletrodos produzidos foram investigadas por medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE). A Figura 3.13 a seguir apresenta os diagramas de Nyquist obtidos para cada um dos eletrodos preparados, obtidos em uma faixa de frequência de 10⁵ Hz a 0,1 Hz em potencial de circuito aberto com amplitude de perturbação de 0,01 V.

Figura 3.13 - Curvas de impedância eletroquímica obtidas no estudo eletroquímico dos compósitos OG/ α -MnO₂ de diferentes proporções.



Todos os diagramas de Nyquist apresentados pela Figura 3.13, correspondentes aos compósitos OG/ α -MnO₂, são compostos por um semicírculo na região de altas frequências e uma reta inclinada na região de baixa frequência, características de materiais pseudocapacitores. O diâmetro apresentado pelo semicírculo corresponde à resistência à transferência de carga (R_{tc}) causada pelas reações Faradaicas na interface entre a superfície do eletrodo e o eletrólito.^(153,154) O ponto de mais alta frequência em que o semicírculo intercepta o eixo Z_{real} corresponde à resistência interna do sistema eletroquímico montado (R_s), a qual inclui a resistência iônica do eletrólito, a resistência intrínseca dos materiais ativos do eletrodo, a resistência dos coletores de corrente e a resistência de contato da interface entre os materiais ativos e os coletores de corrente.^(153,155) Já na região de baixa frequência, o comprimento e inclinação da reta representam a resistência imposta à transferência de carga devido ao processo de difusão iônica dos íons do eletrólito no eletrodo.^(155,156)

O pequeno diâmetro de semicírculo apresentado por todos os compósitos OG/ α -MnO₂ sugere que o mecanismo de armazenamento de energia apresentado pelo α -MnO₂ apresenta uma baixa resistência à transferência de carga no compósito aliado a um rápido fenômeno de carga e descarga, o que seria capaz de otimizar tanto a densidade de potência quanto a vida útil do eletrodo.⁽¹⁵⁴⁾ Os baixos valores de R_{tc} são benéficos para a rápida transferência de carga e se traduzem em um aumento de performance no que se refere ao armazenamento de energia, ou seja, valores de capacitância específica. De fato, os compósitos proporcionais OG/ α -MnO₂ apresentados, mostram uma melhora significativa nos valores de capacitância específica após sua combinação com o substrato de carbono quando comparados aos valores apresentados por seus materiais constituintes em forma pura. Os valores obtidos de R_s e R_{tc} para os compósitos proporcionais OG/ α -MnO₂ são apresentados na Tabela 3.4 abaixo.

Tabela 3.4 - Valores de R_s e R_{tc} obtidos na análise de EIE dos diferentes compósitos proporcionais OG/ α -MnO₂

OG/ α -MnO ₂	R_{tc} (Ω)	R_s (Ω)
75/25	3,9	2,37
50/50	4,51	2,01
25/75	4,19	1,8

Na Tabela 3.4 é possível observar uma redução no valor de R_{tc} com o aumento da proporção de α -MnO₂ no compósito. Como já visto anteriormente, em eletrodos de alta espessura somente uma pequena parcela superficial de α -MnO₂ está eletroquimicamente disponível para a realização de reações de transferência de carga. Dessa forma, o fenômeno observado de redução da R_{tc} pode estar provavelmente relacionado ao maior acesso do eletrólito a este material pseudocapacitivo no eletrodo, visto sua maior disponibilidade superficial. De qualquer forma, a redução da R_{tc} apresenta uma magnitude muito pequena e estudos direcionados e aprofundados de EIE acerca do mecanismo cinético de armazenamento de carga no α -MnO₂ são necessários para a obtenção de maiores conclusões.

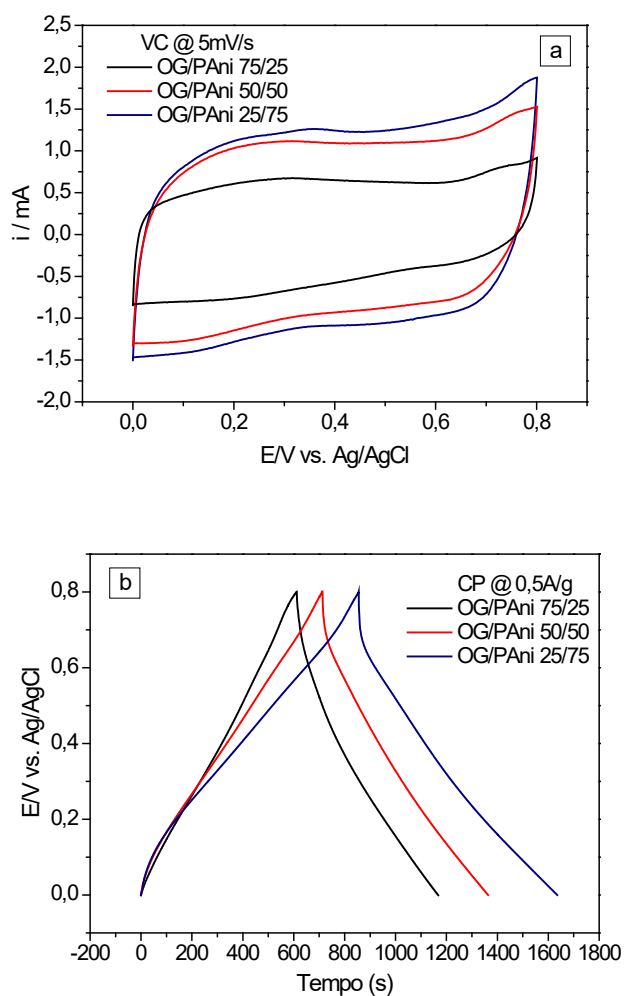
No que se refere ao comportamento da curva na região de baixas frequências, o distanciamento da inclinação característica de capacitores puros (DCE - 90°) para menores valores angulares (característica de materiais pseudocapacitivos) mostra um mecanismo de armazenamento de carga cuja velocidade das reações é limitada pela resistência imposta pelo processo difusional relacionado ao deslocamento dos íons do eletrólito até a interface/estrutura interna do eletrodo. Na Figura 3.13 é perceptível um aumento da dependência difusional quanto

maior é a proporção de α -MnO₂ no eletrodo, com a proporção de 75% de α -MnO₂ apresentando a maior inclinação da curva. Esta maior massa de α -MnO₂ implica na necessidade da difusão de um maior número de íons para o interior dos túneis estruturais do material ativo para que haja o processo de transferência de carga, consequentemente deslocando a parte da curva que representa este processo de difusão iônica, para maiores valores de resistência em Z_{real} .

3.4.4.2 Binários OG/PAni

As Figura 3.14(a) e (b) a seguir apresentam os voltamogramas e cronopotenciogramas obtidos na análise eletroquímica dos compostos formados por óxido de grafeno e polianilina, OG/PAni, permitindo a observação do perfil de resposta obtido na adição proporcional de material condutor ao composto.

Figura 3.14 - a) Voltamogramas e b) Curvas cronopotenciométricas e obtidas no estudo eletroquímico dos compostos OG/PAni de diferentes proporções.



Assim como os compósitos binários formados por α -MnO₂, os binários formados por polianilina apresentam uma variação positiva do comportamento capacitivo à medida em que a proporção de material pseudocapacitivo é aumentada no compósito. Ainda que compósitos com elevada proporção de OG possam sofrer com a baixa condutividade elétrica deste material, capaz de limitar a eficiência capacitiva do eletrodo desenvolvido, o eletrodo OG/PAni preparado com 75% de óxido de grafeno e 25% em massa de polianilina condutora - com alta área superficial e maior relação massa/volume que o óxido - já exhibe voltamograma retangular, sem picos redox, e curva de carga/descarga triangular bastante simétrica, característica de materiais puramente capacitivos. Essa combinação proporcional de 75% OG e 25% PAni, produz um eletrodo capaz de apresentar um valor capacitivo de 364,87 F g⁻¹, proporcionando um aumento de mais de 30% no valor da capacitância específica quando comparado com o eletrodo formado somente por PAni, 278,56 F g⁻¹ (Tabela 3.1).

Com o aumento da massa de polianilina para 50% da massa do compósito binário, são observados tanto o aumento da corrente capacitiva Faradaica quanto o tempo de carga e descarga do eletrodo. Esta efetiva melhora do comportamento capacitivo pode estar diretamente relacionada a uma melhora da conjugação interfacial entre o OG e a PAni, proporcionando uma maior utilização eletroquímica do polímero no eletrodo. Neste momento, a polianilina seria capaz de recobrir de maneira mais efetiva, maior espessura, o substrato de carbono, reduzindo ainda mais a limitação da mobilidade eletrônica do eletrodo mesmo dada a baixa condutividade elétrica do óxido de grafeno. Essa maior espessura também deve ser capaz de facilitar a mobilidade dos íons do eletrólito pela estrutura porosa da PAni, provavelmente aumentando a profundidade do volume superficial ativo do eletrodo, favorecendo a ocorrência das reações de transferência de carga e a pseudocapacitância. Neste compósito, onde somente 50% da massa total corresponde ao material pseudocapacitivo, observa-se um aumento de quase 53% do valor de capacitância específica em comparação como eletrodo de PAni puro, atingindo um valor de 426,16 F g⁻¹.

Quando o eletrodo de trabalho é montado utilizando o compósito binário formado por 75% de polianilina, em massa, e apenas 25% de óxido de grafeno, uma melhora ainda mais pronunciada do comportamento capacitivo é observada. Neste caso, acredita-se que a alta condutividade do polímero seja capaz de superar em ainda maior escala a limitação da mobilidade de elétrons de óxido de grafeno. Uma maior massa de polímero também implica em maior espessura de recobrimento do substrato de carbono, com consequente aumento tanto da estrutura de poros do eletrodo quanto da efetividade da conjugação interfacial entre estes componentes. Estes fatores seriam capazes de otimizar o processo difusional e de transferência

de carga eletrodo/eletrolito a camadas ainda mais internas do limitado volume superficial ativo do eletrodo. Tais fatores seriam capazes de promover uma utilização eletroquímica ainda maior da polianilina no processo de armazenamento de carga, onde o valor de $511,07 \text{ F g}^{-1}$ foi obtido, superando em 83% o valor anteriormente apresentado pelo eletrodo construído somente com PANi.

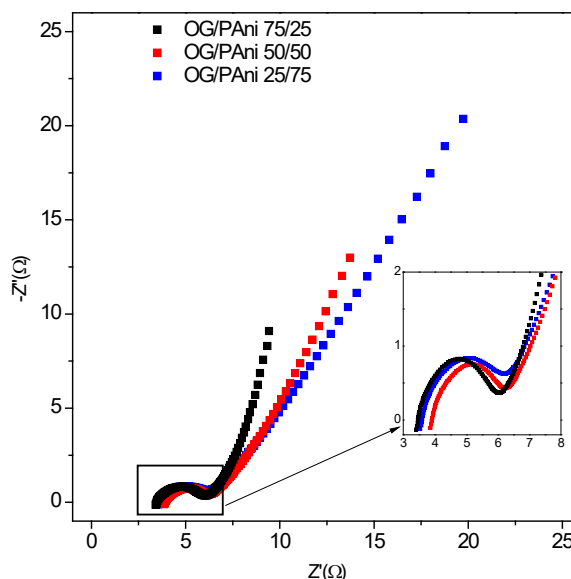
A retenção capacitiva de todos os eletrodos formados por OG/PAni em diferentes proporções também foi testado frente à exposição dos mesmos a 1000 ciclos galvanostáticos de carga e descarga. Assim como o apresentado pelos eletrodos de OG/ α -MnO₂, há um padrão crescente de retenção quanto maior é a proporcionalidade de OG no compósito. A mesma hipótese apresentada nos casos anteriormente analisados, parece ser aplicar para os compósitos formados por OG/PAni, onde o OG deve ser capaz de atuar no sentido de limitar as alterações estruturais que ocorrem no polímero nos momentos de carga e descarga, eliminando - ou compensando em alguma extensão – as alterações de volume desse polímero que levam a sua perda de eficiência capacitiva. Todos os valores obtidos de capacitância específica, eficiência e retenção capacitiva dos compósitos proporcionais OG/PAni, são apresentados abaixo na Tabela 3.5.

Tabela 3.5 - Valores de capacitância, eficiência capacitiva e retenção obtidos para os diferentes compósitos proporcionais OG/PAni

OG/PAni	Capacitância Específica (F g^{-1})	Eficiência Capacitiva	Capacitância após 1000 ciclos (F g^{-1})	Retenção Capacitiva
75/25	364,8	90,9%	334,8	92%
50/50	426,2	91,3%	379,1	89%
25/75	511,1	91,2%	424,1	83%

Assim como realizado para os compósitos proporcionais formados por OG e α -MnO₂, todos os compósitos OG/PAni sintetizados foram eletroquimicamente avaliados via espectroscopia de impedância eletroquímica, cujos espectros característicos são apresentados a seguir na Figura 3.15.

Figura 3.15 - Curvas de impedância eletroquímica obtidas no estudo eletroquímico dos compósitos OG/PAni de diferentes proporções



As curvas de impedância obtidas para todos os eletrodos construídos por compósitos OG/Pani apresentam um semicírculo na região de alta frequência, cujo intercepto ao eixo X (real) na mais alta frequência representa a resistência em série do sistema (R_s) e, seu diâmetro, a resistência à transferência de carga na interface eletrodo/eletrólito (R_{tc}). A Tabela 3.6 abaixo apresenta todos os valores de R_s e R_{tc} obtidos para os compósitos analisados.

Tabela 3.6 - Valores de R_s e R_{tc} obtidos na análise de EIE dos diferentes compósitos proporcionais OG/PAni

OG/PAni	R_{tc} (Ω)	R_s (Ω)
75/25	2,7	3,46
50/50	2,5	3,9
25/75	2,4	3,6

Ainda que haja pequena diferença nos valores de R_{tc} dos compósitos, a análise dos dados apresentados na Tabela 3.6 permite identificar uma redução no valor da resistência à transferência de carga à medida em que o polímero condutor tem sua proporcionalidade aumentada no compósito. Esta redução pode estar relacionada ao provável aumento da condutividade elétrica do eletrodo causada pela maior massa de polímero, juntamente com a alta porosidade da PAni, consequentemente melhorando a estrutura de poros do eletrodo e permitindo um mais facilitado acesso do eletrólito ao material pseudocapacitivo.

Na região de baixa frequência, o desvio do comportamento capacitivo ideal (inclinação da reta de 90°) para menores valores, é característico de materiais pseudocapacitivos,

representando a limitação da velocidade das reações Faradaicas causada pela necessidade de difusão dos íons do eletrólito nos poros do eletrodo.

A análise da região de baixa frequência das curvas de impedância de todos os compósitos apresentados na Figura 3.15, permite a identificação de um padrão de resposta de inclinação para menores ângulos (maior Z_{real}) à medida que a proporção de PANi aumenta. Quando se reduz a frequência de perturbação, aumenta-se o tempo para que ocorra a interação do eletrólito com os poros mais internos do eletrodo. Neste contexto, há um aumento na resistência em Z_{real} quanto mais dependente de um processo difusivo lento for a transferência de carga. A influência crescente na angulação da reta nos processos de difusão em baixas frequências, causada pelo aumento da massa de polímero, leva a crer que, quanto mais polímero está presente no eletrodo, mais dependente é a transferência de carga do processo difusional. A avaliação do comprimento da inclinação da reta vem a concordar com o exposto acima, visto que sua magnitude pode ser interpretada, entre outras coisas, como a distância difusional dos íons do eletrólito na estrutura do eletrodo.

Com base nas características morfológicas da polianilina, observadas nas análises de MEV-FEG apresentadas no capítulo 2 deste trabalho, percebe-se que à medida em que a proporção de polímero aumenta no compósito, um maior volume de poros é imposto à estrutura. Sabe-se ainda, com base no mecanismo de armazenamento de carga da PANi que, para que haja a ocorrência das reações de transferência de carga, deve haver a percolação do eletrólito através da estrutura de poros e a inserção e extração de ânions deste eletrólito nas cadeias do polímero.

Fato é que, como observado, com o aumento da porcentagem de PANi no compósito há um real aumento dos valores de capacitância específica do eletrodo. Assim, é possível concluir que o aumento da massa de polímero no compósito, com estrutura cada vez mais porosa, demanda um maior caminho difusional dos ânions do eletrólito a fim de balancear as cargas em toda a estrutura do eletrodo. Esta necessidade de um maior caminho difusional quanto maior a massa de polímero e volume de poros da estrutura, faz com que seja plausível esperar, além do aumento da angulação da reta, que haja um aumento cada vez maior no comprimento da componente difusional apresentado pelo gráfico, como de fato é observado.

3.5 CONCLUSÕES PARCIAIS – CAPÍTULO 3

Torna-se notória a crescente necessidade da utilização de fontes renováveis de energia e assim, sistemas capazes de armazenar a energia gerada. Supercapacitores construídos por compósitos híbridos formados por diferentes materiais eletroativos são considerados

promissores e têm sido largamente estudados. No entanto, pouco difundidos são os fatores capazes de contribuir positiva ou negativamente para o seu comportamento de armazenamento de carga e dessa forma, este trabalho se baseou na síntese proporcional de compósitos binários formados por óxido de grafeno e α -MnO₂ como também em óxido de grafeno e polianilina, permitindo a identificação de parâmetros de síntese e desenvolvimento de eletrodos capazes de influenciar o comportamento capacitivo destes materiais inovadores.

A condutividade elétrica do eletrodo produzido parece ser um ponto crucial na resposta de capacitância do material sintetizado, e dessa forma, se faz necessária a utilização de um substrato altamente condutivo para o ancoramento de materiais pseudocapacitores na produção de compósitos híbridos. Para o óxido de grafeno utilizado neste trabalho, uma modificação estrutural ocasionada pelo aumento da grafenização - redução do número de camadas - e a redução dos grupos funcionais oxidados presentes em sua superfície – redução de poços localizados de acúmulo de carga - seriam capazes de contribuir positivamente na mobilidade de portadores de carga, conjugação interfacial e área superficial ativa deste material, promovendo o aumento do perfil capacitivo de seus compósitos.

A avaliação do perfil eletroquímico dos compostos formados por OG/ α -MnO₂ permitiu a identificação de voltamogramas de formatos retangulares sem picos redox e curvas de carga e descarga bastante simétricas com alta eficiência capacitiva. Os compósitos apresentaram valores de capacitância específica que superam o valor apresentado pelo eletrodo formado apenas por α -MnO₂, chegando a 279,8 F g⁻¹, com retenção de até 97% destes valores mesmo após 1000 ciclos de carga e descarga, inferindo uma resposta positiva à proposta de que a inclusão de um substrato de carbono seria capaz de melhorar o comportamento capacitivo do α -MnO₂. Para o caso dos eletrodos formados por diferentes proporções de OG/PAni, o mesmo comportamento foi observado, ou seja, um aumento do valor de capacitância específica com o aumento da proporção de PAni no compósito, atingindo um valor de 511,1 F g⁻¹ para o eletrodo contendo 75% de PAni. Os eletrodos analisados também apresentaram elevadas eficiências capacitivas, indicando alta reversibilidade dos processos de carga e descarga. Mesmo após 1000 ciclos galvanostáticos de carga e descarga, os eletrodos apresentaram boa retenção capacitiva, chegando a um máximo de 92% para o eletrodo OG/PAni 75/25.

Como forma de otimizar ainda mais a utilização eletroquímica dos compostos pseudocapacitivos utilizados neste trabalho, α -MnO₂ e polianilina, a construção de eletrodos de filmes extremamente finos e elevada porosidade seria capaz de favorecer tanto o processo difusional quanto o de transferência de carga entre eletrólito e eletrodo. Assim, a construção de

eletrodos formados pelos compósitos híbridos descritos neste trabalho, que respeitem os parâmetros interferentes do comportamento capacitivo observados, poderia ser capaz de produzir supercapacitores de ainda mais elevada performance e extremo baixo custo.

CAPÍTULO 4 - ESTUDO DO COMPORTAMENTO CAPACITIVO DE ELETRODOS DE FILMES FINOS FORMADOS PELA DEPOSIÇÃO ELETROQUÍMICA ANÓDICA DE MnO_2 SOBRE ELETRODOS DE GRAFITE EXPANDIDOS

4.1 INTRODUÇÃO

Anteriormente apresentada no decorrer deste trabalho, a espessura/massa de material ativo no eletrodo (juntamente com estrutura cristalina, área superficial ativa e eletrólito suporte), se destaca como um dos principais fatores limitantes para o desempenho capacitivo de eletrodos formados predominantemente por MnO_2 . Essencialmente, esse efeito limitante é o resultado combinado da sua baixa condutividade elétrica, com a obstrução energética causada pela necessidade de um maior caminho difusional tanto de prótons⁽¹⁵⁷⁾ quanto dos cátions do eletrólito ao “*bulk*” do eletrodo⁽¹⁵⁸⁾, uma vez que o MnO_2 deve trocar cargas com o eletrólito durante as transições redox de armazenamento de energia. Em diversos trabalhos publicados, os autores sugerem que apenas uma limitada fração superficial do MnO_2 é, de fato, eletroquimicamente ativa e assim capaz de contribuir para o comportamento capacitivo.^(82,137,158,159)

A busca literária a respeito da construção de eletrodos de filmes finos de MnO_2 , permite identificar diferentes trabalhos relatando uma redução significativa da capacitância específica com o aumento da massa e da espessura do eletrodo, independentemente do método de síntese utilizado.^(160–164)

Mesmo utilizando pequenas quantidades de MnO_2 no eletrodo, reduções consideráveis na capacitância específica com o aumento da massa podem ser observadas. Por exemplo, Nam, K-W et al. (2006)⁽¹⁶⁰⁾ relataram um decréscimo de 55% na capacitância específica inicial de seus eletrodos formados por deposição eletrostática de filmes finos do MnO_2 (330 F g^{-1}) ao aumentar a massa de óxido de manganês no eletrodo de 18 para 116 mg cm^{-2} . Resultados semelhantes foram observados por Wei, J. et al (2007)⁽¹⁶¹⁾ e Broughton, J. N. (2005)⁽¹⁶⁵⁾, ambos utilizando técnicas de eletrodeposição para a produção de eletrodos formados por filmes finos de MnO_2 . Ainda, ao fabricar eletrodos de MnO_2 com espessuras variando de <5 a 100 nm , Toupin, M. et al (2004)⁽⁸²⁾ observaram que não houve mudança no estado de oxidação dos íons de manganês presentes nas camadas mais internas do eletrodo de filme mais espesso, diferente do observado para os eletrodos formados por filmes mais finos. Tal resultado implicou na

conclusão da existência de uma vasta quantidade de material ativo não utilizado ao produzir eletrodos formados por filmes mais espessos.

A fim de observar a influência causada pelo aumento da massa de MnO_2 nos valores de capacitância específica apresentados por eletrodos de filmes finos, e comparar o comportamento capacitivo entre estes eletrodos de filmes finos de MnO_2 e os eletrodos de maior espessura produzidos no Capítulo 3, o Capítulo 4 apresenta, como estudo principal, a caracterização eletroquímica de diferentes eletrodos produzidos pela eletrodeposição de massas variáveis de MnO_2 sobre eletrodos do carbono pirolítico eletroquimicamente expandidos. Também são apresentados resultados referentes ao estudo de viabilidade de expansão, considerando-se variáveis baseadas no potencial de polarização aplicado e tempo de exposição total ao processo realizado.

4.2 OBJETIVOS

O objetivo central apresentado no Capítulo 4, baseia-se na caracterização eletroquímica de eletrodos formados por filmes finos de MnO_2 , construídos a partir da eletrodeposição de MnO_2 , via potencial anódico, em eletrodos de carbono pirolítico expandidos.

4.2.1 Objetivos Específicos

- i. Realizar a expansão oxidativa da superfície dos eletrodos de carbono utilizando diferentes potenciais e tempos de aplicação do processo oxidativo;
- ii. Estudar as diferentes respostas obtidas pelos diferentes parâmetros de expansão superficial a fim de obter um parâmetro geral de utilização;
- iii. Realizar a expansão de todos os eletrodos de grafite em que o MnO_2 será depositado, no tempo e potencial escolhidos na etapa anterior;
- iv. Eletrodepositar o MnO_2 sobre a superfície do eletrodo de grafite previamente expandida, utilizando diferentes tempos de deposição;
- v. Caracterizar eletroquimicamente os diferentes eletrodos de MnO_2 obtidos.

4.3 MATERIAL E MÉTODOS

Os eletrodos de grafite utilizados nesta etapa do trabalho, foram extraídos de pilhas Leclanché (1,5 V) esgotadas, apresentando diâmetro de 0,4 cm. Previamente à sua utilização em qualquer outra etapa do trabalho, os eletrodos de grafite foram mecanicamente polidos utilizando lixas de diferentes granulações, até que se obtivesse uma superfície de aparência espelhada. Após o polimento, os eletrodos foram lavados em acetona, álcool isopropílico e água destilada. Por fim, todos os eletrodos de grafite tiveram sua área superficial ativa isolada pela aplicação de resina epóxi em toda a extensão lateral.

O processo de expansão da área superficial dos eletrodos de grafite foi realizado pela polarização anódica dos mesmos em potenciais de 1 e 2 V durante tempos de 250, 500, 750, 1000 e 1250 segundos, em eletrólito de H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} permitindo um amplo espectro de análise em relação as alterações no comportamento eletroquímico frente as mudanças superficiais dos eletrodos. Após a análise, todos os eletrodos de grafite sobre os quais seriam depositados os filmes de MnO_2 foram expandidos segundo os parâmetros escolhidos (2 V, 1250 s).

A eletrodeposição do MnO_2 nos eletrodos de grafite ocorreu pelo processo de cronoamperometria, com aplicação de potencial anódico de 1,2 V utilizando uma solução 0,5 mol L^{-1} de $\text{MnSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. A influência do tempo de eletrodeposição sobre os valores de capacitância dos eletrodos foi avaliada pela variação do tempo do processo cronoamperométrico entre 60 a 1200 segundos.

4.3.1 Parâmetros Eletroquímicos

Todas as medidas eletroquímicas apresentadas neste trabalho foram realizadas utilizando-se um Potenciostato/Galvanostato Methrom Autolab modelo M204, equipado com módulo de impedância eletroquímica FRA32 utilizando-se o software NOVA v.2.1.1. Como sistema eletroquímico foi utilizada a mesma configuração apresentada no capítulo 3 desta tese, o modelo convencional de 3 eletrodos montado utilizando-se uma célula eletroquímica de um compartimento com capacidade de 30 mL, um eletrodo auxiliar de platina (Pt) com área de 1 cm^2 e um eletrodo de referência Ag/AgCl saturado. Como eletrodo de trabalho, foram utilizados eletrodos de grafite de 0,4 cm de diâmetro para o momento da expansão e eletrodeposição cronoamperométrica e, eletrodos de grafite com diferentes massas eletrodepositadas de MnO_2 para o momento da caracterização eletroquímica. Para todas as caracterizações eletroquímicas,

o eletrólito suporte utilizado foi uma solução de Na_2SO_4 , 1 mol L^{-1} , pH 7. Os demais eletrólitos utilizados em cada etapa foram acima descritos.

4.3.2 Voltametria Cíclica

As medidas eletroquímicas de avaliação de perfil voltamétrico dos eletrodos depositados foram realizadas pela polarização do sistema eletroquímico entre uma faixa de potencial de 0,0 a 0,8 V, trabalhando em velocidades de varredura de 10 mV s^{-1} .

4.3.3 Cronopotenciometria

O estudo do comportamento capacitivo de carga e descarga de cada um dos eletrodos foi realizado por testes de cronopotenciometria, aplicando-se no eletrodo de trabalho densidade de corrente de $1,0 \text{ mA cm}^{-2}$ com *cutoff* de potencial em 0,0 V e 0,8 V. Os valores de capacitância específica foram obtidos a partir das curvas galvanostáticas de acordo com a Equação 4.1:

$$C = \frac{i^* \Delta t_d}{A^* \Delta V} \quad (4.1)$$

Onde i é a corrente constante de carga e descarga, A é a área da superfície do eletrodo sobre a qual o MnO_2 foi eletrodepositado, Δt_d é o tempo de carga e descarga e ΔV é a janela de potencial utilizada.

4.3.4 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

Os estudos de espectroscopia de impedância eletroquímica foram realizados em uma faixa de frequências de 10^5 Hz a $0,1 \text{ Hz}$, considerando-se 27 frequências por década e amplitude de variação de potencial de $0,01 \text{ V}$, sob a aplicação do potencial de circuito aberto (OCP) estabilizado durante 300 segundos.

4.4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.4.1 Estudo de Viabilidade

Com a finalidade de estudar a viabilidade da expansão do eletrodo de grafite e a resposta obtida frente ao uso de diferentes valores de potenciais, eletrodos de grafite provenientes de pilhas Leclanché esgotadas tiveram suas laterais isoladas com o uso de resina epoxi e suas superfícies foram expandidas pela aplicação de potenciais de 1 e 2 V vs. Ag/AgCl durante tempos de 250, 500, 750, 1000 e 1250 segundos, utilizando H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} como eletrólito. Abaixo é apresentada a análise eletroquímica de voltametria cíclica em eletrólito de Na_2SO_4 0,5 mol L^{-1} a 10 mV s^{-1} tanto do eletrodo com superfície somente polida quanto de todos os eletrodos expandidos, Figuras 4.1 (a-c) respectivamente.

Figura 4.1 - Voltamogramas cíclicos. a) Eletrodo de grafite polido, b) Eletrodos de grafite expandidos a 1V - diferentes tempos, c) Eletrodos de grafite expandidos a 2V - diferentes tempos.

(continua)

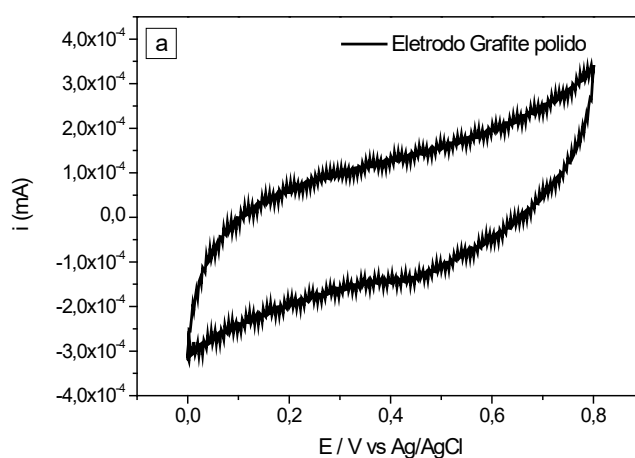
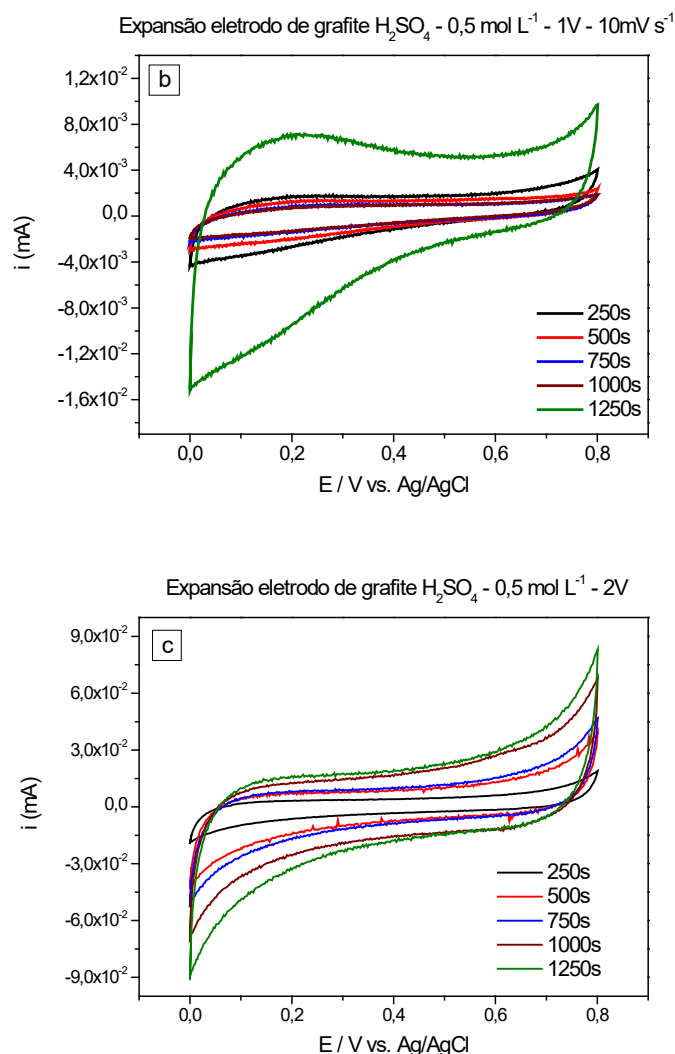


Figura 4.2 - Voltamogramas cíclicos. a) Eletrodo de grafite polido, b) Eletrodos de grafite expandidos a 1V - diferentes tempos, c) Eletrodos de grafite expandidos a 2V - diferentes tempos.

(conclusão)



A Figura 4.1(a) apresenta um voltamograma obtido na análise do eletrodo de grafite cuja superfície foi submetida somente ao processo de polimento, enquanto as Figuras 4.1(b) e 4.1(c) apresentam voltamogramas obtidos na análise voltamétrica dos eletrodos expandidos pela aplicação de 1 V e 2 V durante diferentes tempos. A observação do voltamograma apresentado na Figura 4.1(a) revela um perfil ligeiramente deformado do capacitivo ideal (retangular simétrico), com apreciável alteração na magnitude da corrente frente a aplicação da variação do potencial. Ainda no voltamograma obtido, é possível observar valores relativamente baixos de corrente e grande presença de ruídos durante todo o processo cíclico. Tais fenômenos podem estar intimamente relacionados à alta hidrofobicidade apresentada pela superfície somente polida do eletrodo, capaz de reduzir drasticamente sua molhabilidade frente ao eletrólito e, por consequência, causar uma alta resistência à polarização na interface, afetando

negativamente o processo de transferência e balanceamento de cargas do eletrodo durante o processo de formação da dupla camada elétrica. A baixa corrente observada também pode estar relacionada à baixa porosidade e consequente reduzida área superficial eletroativa do eletrodo, limitando o número de sítios ativos capazes de contribuir para o processo de armazenamento de carga.

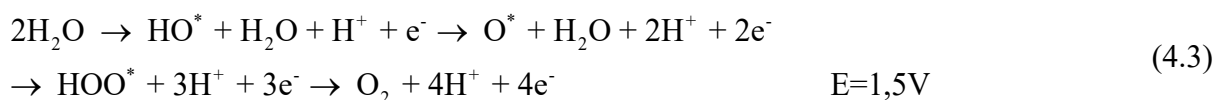
Na análise voltamétrica dos eletrodos cuja superfície foi submetida ao processo de expansão pela aplicação de diferentes potenciais de oxidação, representados pelas Figuras 4.1(b) e 4.1(c), é possível notar a mudança do perfil da curva voltamétrica anterior para formatos mais retangulares e simétricos, mais evidenciado quando o processo de expansão é feito em potencial de 2 V.

Embora o mecanismo envolvido no processo de expansão do eletrodo de grafite seja, em grande parte, etapas parciais de um dos mecanismos utilizados para a produção de grafeno e óxido de grafeno^(166,167), a perfeita descrição dos fenômenos que ocorrem na superfície do eletrodo até o momento da sua expansão, e posterior exfoliação, necessita de maiores estudos. Segundo os trabalhos de Parvez, K. et al.^(167,168) e Su, C-Y, et al (2011)⁽¹⁶⁶⁾, ainda com apoio de estudos publicados por Senftle, F.E., et al (2010)⁽¹⁶⁹⁾ e Rossmeisl, J., et al (2005)⁽¹⁷⁰⁾, o mecanismo de expansão/exfoliação do eletrodo de grafite, em meio ácido, pode ser proposto em 3 etapas, Figura 4.3 abaixo. Inicialmente, (i) a aplicação do potencial de polarização resulta na melhora da molhabilidade do eletrodo, com consequente processo de redução de íons H^+ na superfície do cátodo e produção de radicais hidroxila (OH^*) e radicais oxigênio (O^*) no ânodo, que atuam como fortes espécies nucleofílicas. O ataque nucleofílico destas espécies ao eletrodo de grafite ocorre então por intercalação nos seus sítios laterais – bordas - e nos contornos de grão da interface eletródica:⁽¹⁷⁰⁾

- Reação catódica



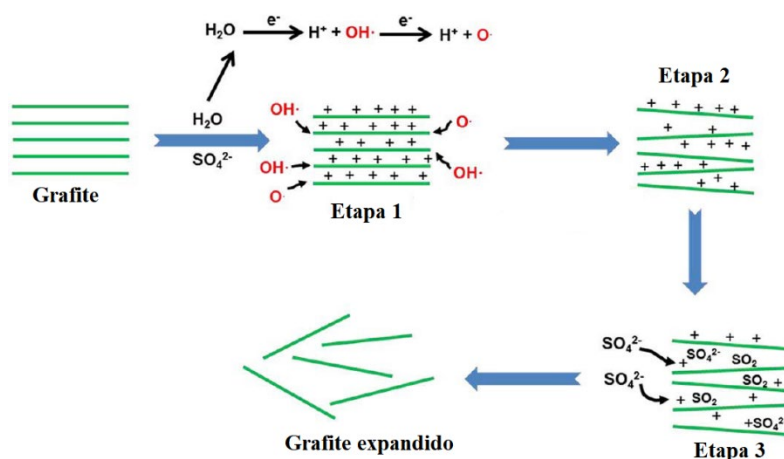
- Reação anódica



(ii) A oxidação destes sítios laterais e contornos de grão levam à despolarização e consequente expansão interlamelar das camadas de grafite, facilitando a intercalação de íons sulfato (SO_4^{2-}) do eletrólito entre as camadas gráficas. Durante este processo, moléculas de água também

podem intercalar nas lamelas expandidas, em conjunto com os íons sulfato. Finalmente, (iii) a redução dos íons sulfato, juntamente com a oxidação das moléculas de água intercaladas, produzem espécies gasosas de SO_2 e O_2 , evidenciados pela evolução de gás durante o processo. Estas espécies gasosas seriam capazes de exercer força suficiente para vencer as fracas interações interlamelares do grafite, causando sua expansão e/ou total separação. Segundo os autores, a vantagem na utilização de íons sulfato no que se refere à eficiência de exfoliação quando comparado a outros ânions, pode ser atribuída ao seu baixo potencial de redução para produção de gás SO_2 , cerca de 0,20 V vs. NHE (-0,1 V vs. Ag/AgCl)⁽¹⁶⁸⁾

Figura 4.3 - Ilustração esquemática da expansão/exfoliação eletroquímica do grafite.



Fonte: Adaptado de PARVEZ, K.; LI, R.; et al. Electrochemically Exfoliated Graphene as Solution-Processable, Highly Conductive Electrodes for Organic Electronics. *ACS Nano*, v. 7, n. 4, p. 3598–3606, 2013.⁽¹⁶⁷⁾

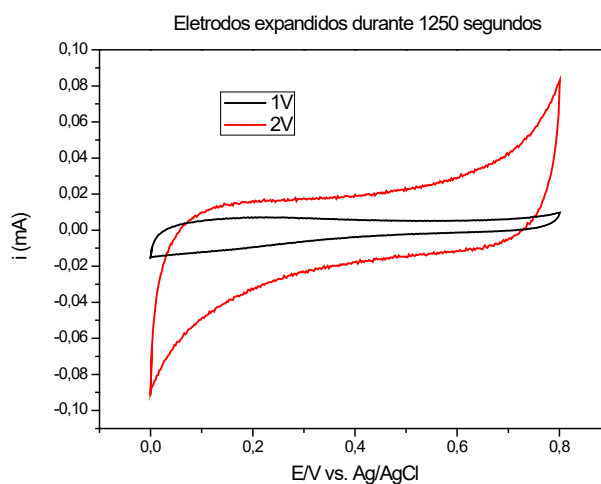
Além da expansão interlamelar das camadas gráficas, capazes de promover o aumento da porosidade e área superficial eletroativa⁽¹⁷¹⁾, segundo Liu, J. et al (2012)⁽¹⁷²⁾, o processo de oxidação da superfície do eletrodo de grafite também promove a incorporação de grupos funcionais oxidados na cadeia de carbonos. A ocorrência de processos de hidroxilação e carboxilação produz grupos como OH^- , $-\text{COC}-$, $\text{CO}-$ e $-\text{COO}-$ sobre toda a área superficial do eletrodo, conhecidos como defeitos. Esta transformação da superfície, controlada basicamente pela geração de intermediários reacionais oriundos da eletrólise da água, conforme o mecanismo proposto por Senftle⁽¹⁶⁹⁾ e Rossmeisl⁽¹⁷⁰⁾, tem como consequência a redução do caráter hidrofóbico superficial, melhorando a molhabilidade e assim, o efetivo acesso do eletrólito - espécies carregadas - à toda a área superficial eletroativa do eletrodo. Como resultado dessa maior hidrofiliçidade, há a contribuição positiva na redução da resistência à transferência de carga e a otimização do processo de balanceamento de cargas durante a formação da dupla camada elétrica na interface eletrodo/eletrólito, fatores capazes de contribuir

para a melhora do comportamento capacitivo e, conseqüentemente, do armazenamento de energia do eletrodo.

Com base no disposto acima, a observação da mudança do perfil da curva voltamétrica observado na Figura 4.1(a) para um perfil de formato capacitivo ideal apresentado por ambos os eletrodos após processo de expansão a 1 e 2 V, Figuras 4.1(b) e 4.1(c), somada ainda à alteração positiva dos valores de densidade de corrente obtidos em comparação com o eletrodo somente polido, sugere que o processo proposto para a expansão da superfície dos eletrodos se torna efetivo na otimização das propriedades eletroquímicas relacionadas ao aumento da porosidade e área superficial eletroativa, bem como da redução do seu caráter hidrofóbico (aumento da molhabilidade).

Abaixo, a Figura 4.4 apresenta uma comparação entre os voltamogramas referentes aos eletrodos de grafite expandidos a 1 V e 2 V durante 1250 segundos. Uma melhora no perfil capacitivo pode ser observada quando o eletrodo é expandido em potencial de polarização de 2 V, no que se refere à obtenção de maiores valores de corrente e formato retangular simétrico da curva $E \times i$.

Figura 4.4 - Voltamogramas obtidos para os eletrodos expandidos a 1 e 2 V durante 1250 segundos.

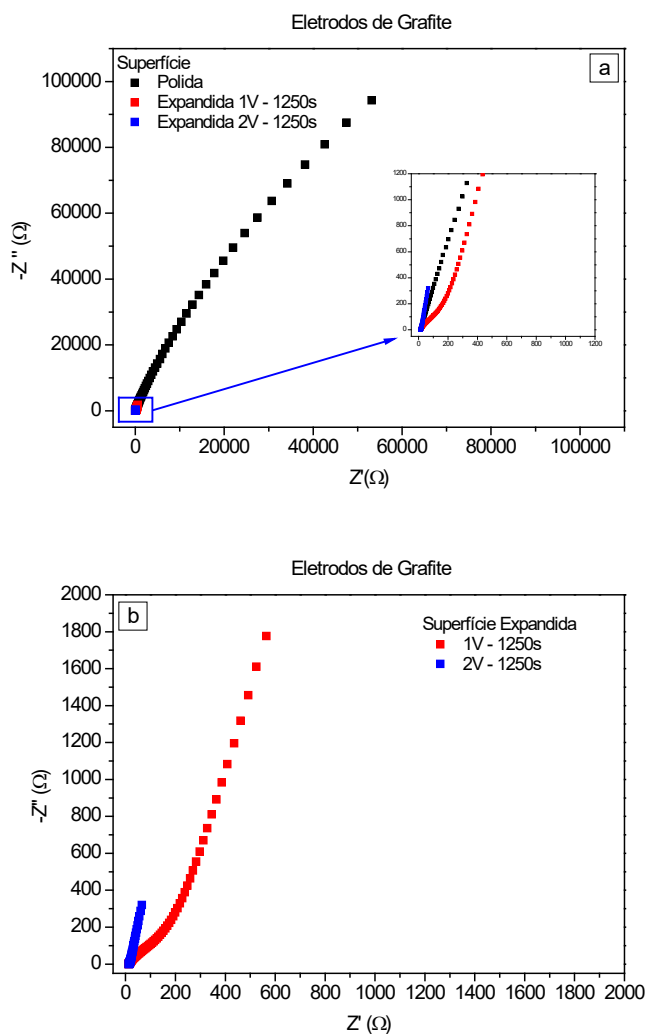


Esta observação indica que a maior amplitude de potencial é capaz de promover um maior nível de oxidação do eletrodo, conseqüentemente introduzindo, comparativamente, um maior número de grupos funcionais contendo oxigênio em sua superfície via processos de hidroxilação e carboxilação, favorecendo sua molhabilidade. Esta maior molhabilidade, aliada à superação do potencial de eletrólise da água, (1,02 V vs. Ag/AgCl 3 mol L⁻¹), acarreta em um maior nível de expansão superficial do eletrodo, levando a uma superfície com maior porosidade e, conseqüentemente, maior área superficial eletroativa acessível ao eletrólito capaz

de contribuir para os processos de armazenamento de carga. Somada ainda a estes fatores, a ausência de identificação visual de partículas suspensas ou precipitadas após o processo de expansão, mesmo em 1250 segundos, indica que neste potencial de polarização (2 V) não há a produção de óxido de grafite/grafeno, as quais poderiam ter sido produzidas via exfoliação completa da superfície do eletrodo.

Ainda como forma de avaliar a resposta da interface frente as modificações superficiais causadas pela expansão do eletrodo em 1 V e 2 V, foram realizadas medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica, capazes de fornecer dados referentes a alteração na resistência interfacial e comportamento de armazenamento de carga da superfície.

Figura 4.5 - Espectros de impedância eletroquímica dos eletrodos de grafite com superfície a) Polida; b) Expandidas a 1 e 2 V.



As Figuras 4.4 (a) e (b), apresentam os diagramas de Nyquist obtidos na análise de espectroscopia de impedância eletroquímica dos eletrodos de superfície polida e expandida a 1 e 2 V. Para o grafite cuja superfície apresenta somente o processo de polimento, apresentado

na Figura 4.5(a), é perceptível uma extrema elevada resistência à transferência de carga interfacial, nesse caso, ocasionada especialmente pela baixa molhabilidade do eletrodo. O reduzido acesso do eletrólito infere à superfície eletródica uma lenta velocidade de acomodação das cargas de estabilização do potencial de interface durante o processo de formação da dupla camada elétrica. Como descrito anteriormente, ao realizar o processo de polarização do eletrodo, ocorrem processos superficiais de oxidação da cadeia de carbonos, onde através de reações de hidroxilação e carboxilação são inseridos na superfície do eletrodo grupos funcionais contendo oxigênio. Estes grupos funcionais atuam de modo a reduzir o caráter hidrofóbico da superfície aumentando sua molhabilidade, fenômeno que favorece o acesso do eletrólito à interface do eletrodo. Com maior molhabilidade, torna-se menor a resistência à transferência de carga interfacial, onde cargas introduzidas no eletrodo durante a formação da dupla camada elétrica são mais rapidamente estabilizadas pelos íons de carga oposta do eletrólito. Entre ambos os eletrodos submetidos ao processo de expansão (1 e 2 V), cujos espectros de impedância são apresentados isoladamente na Figura 4.5(b), é possível observar redução na resistência de acomodação das cargas superficiais e na componente difusional quanto maior o potencial utilizado. Tomando como base o mecanismo de expansão do eletrodo de grafite em meio ácido proposto por Parvez, K. et al.^(167,168) e Su, C-Y, et al (2011)⁽¹⁶⁶⁾, ainda com apoio dos estudos publicados por Senftle, F.E., et al (2010)⁽¹⁶⁹⁾ e Rossmeisl, J., et al (2005)⁽¹⁷⁰⁾ no que concerne o detalhamento das reações interfaciais causadas pela eletrólise da água em eletrólito ácido, estima-se, com base nos resultados observados, que somente ao superar o potencial de hidrólise ($\sim 1,5$ V, H^+) haja a efetiva expansão da área superficial do eletrodo. Em potencial mais baixo, ocorrem os processos de oxidação da superfície, capazes de promover a melhora da molhabilidade e assim, do acesso do eletrólito ao eletrodo. No entanto, no valor mais alto de potencial, ocorrem tanto os processos de oxidação quanto de expansão superficial, favorecendo a molhabilidade e o aumento de área ativa disponível. Esta maior área ativa, com ainda o facilitado acesso do eletrólito, seria então capaz de contribuir com um menor caminho difusional, e consequente maior velocidade, para a acomodação das cargas de estabilização da dupla camada elétrica, reduzindo assim a resistência à transferência de carga na interface eletrólito/eletrodo.

Com base nos resultados apresentados pelas diferentes caracterizações eletroquímicas, estabeleceu-se como padrão desta etapa de trabalho a expansão superficial dos eletrodos de grafite, previamente à deposição eletroquímica do MnO_2 , utilizando potencial de polarização de 2 V vs. Ag/AgCl durante 1250 segundos em eletrólito de H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} .

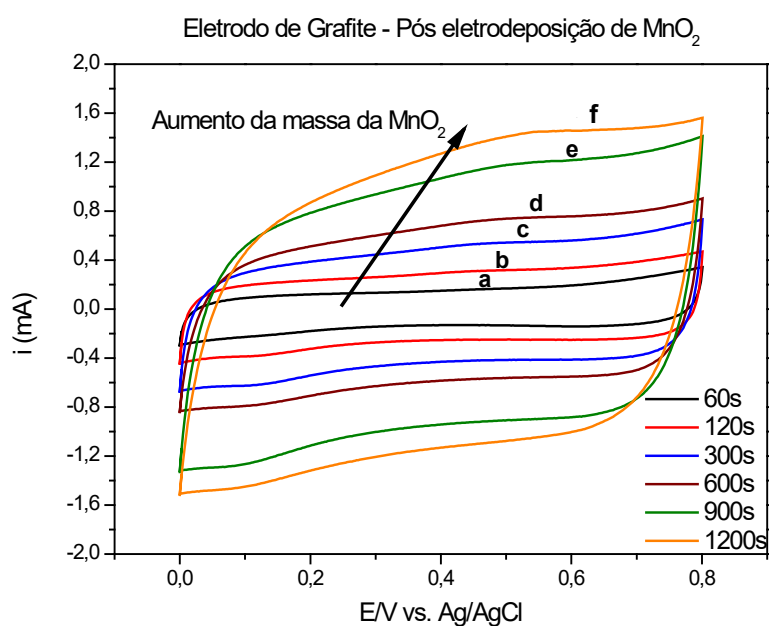
4.4.2 Estudo Eletroquímico dos Diferentes Tempos de Deposição de MnO_2

Após concluídos os estudos de viabilidade de expansão, os eletrodos de grafite foram submetidos ao processo de expansão superficial pela polarização 2 V vs. Ag/AgCl durante 1250 segundos em eletrólito de H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} . Sobre estas superfícies, foi então realizado o processo de eletrodeposição cronoamperométrica do MnO_2 , com tempos de duração variando de 60 a 1200 segundos, utilizando como eletrólito uma solução de MnSO_4 0,5 mol L^{-1} e potencial fixo de polarização de 1,2 V. A caracterização eletroquímica dos eletrodos modificados em função dos diferentes tempos de eletrodeposição foi realizada por medidas de voltametria cíclica, cronopotenciometria e espectroscopia de impedância eletroquímica, em eletrólito neutro de Na_2SO_4 0,5 mol L^{-1} , cujas imagens foram agrupadas segundo sua técnica de análise e são apresentadas nas Figuras 4.5, 4.6 e 4.7 a seguir.

4.4.2.1 Voltametria cíclica

A Figura 4.6 abaixo exhibe os voltamogramas obtidos para todos os eletrodos de grafite modificados com MnO_2 durante diferentes tempos de eletrodeposição.

Figura 4.6 - Voltamogramas obtidos para os eletrodos de grafite modificados pela eletrodeposição de MnO_2 durante diferentes tempos, sendo a) 60s, b) 120s, c) 300s, d) 600s, e) 900s, f) 1200s.



Em capacitores, a quantidade de carga armazenada é proporcional ao potencial aplicado entre o eletrodo positivo e negativo. Esta proporcionalidade é denominada capacitância (C) e combina os elementos carga (Q) e potencial (V) de acordo com a equação 4.4 abaixo:

$$C = \frac{Q}{V} \quad (4.4)$$

A equação 4.4 pode ser convertida em termos da corrente de resposta obtida frente à variação de potencial, a qual pode ser rearranjada como $Q=C \cdot V$ e, considerando C uma constante, derivada no tempo para fornecer a seguinte equação:

$$\frac{dQ}{dt} = C \frac{dV}{dt} \quad (4.5)$$

Como o potencial aplicado varia linearmente com o tempo, $dV/dt = v$ (velocidade de varredura). Considerando que a variação de carga com o tempo é representada pela corrente, $dQ/dt = i$, a equação 4.5 acima pode ser simplificada a fim de correlacionar a corrente com a velocidade de varredura do potencial:

$$i = Cv \quad (4.6)$$

Segundo a equação 4.6, materiais pseudocapacitivos, que armazenam carga através de reações Faradaicas rápidas e reversíveis, devem exibir uma resposta linear de corrente com a variação do potencial em uma ampla faixa de polarização, cujas magnitudes basicamente mudam somente de positivo para negativo quando se inverte o sentido da varredura. Como resultado, estas características inferem ao gráfico um formato retangular simétrico, o qual é, de fato, um critério experimental para avaliar qualitativamente o comportamento capacitivo de um dispositivo ou eletrodo construído a partir de um material sintético puro ou compósito.⁽¹⁰⁸⁾ Segundo Chen, G.Z, 2013⁽¹⁰⁸⁾, voltamogramas de eletrodos que apresentam picos de corrente (redox) em valores de potenciais bem definidos, não devem ser considerados como eletrodos de supercapacitores, podendo sim, serem utilizados, caso possível, como eletrodos de baterias. Os voltamogramas apresentados acima, correspondentes aos eletrodos modificados por diferentes tempos de eletrodeposição de MnO_2 apresentam formato retangular quase ideal, sem a presença de picos redox em toda a faixa de potencial analisada. É claramente perceptível um padrão de aumento na área apresentada pelo voltamograma quanto maior é massa eletrodepositada de MnO_2 na superfície do eletrodo de grafite. Este aumento na área do voltamograma (i.e. aumento da corrente de resposta) está diretamente relacionada com a maior ocorrência de reações de transferência de carga quando a massa de material pseudocapacitivo é aumentado. Mesmo com tempo de deposição de 1200 segundos, onde poderia-se esperar uma maior espessura da camada eletroativa do eletrodo e assim o efeito de *bulk* já explicado em

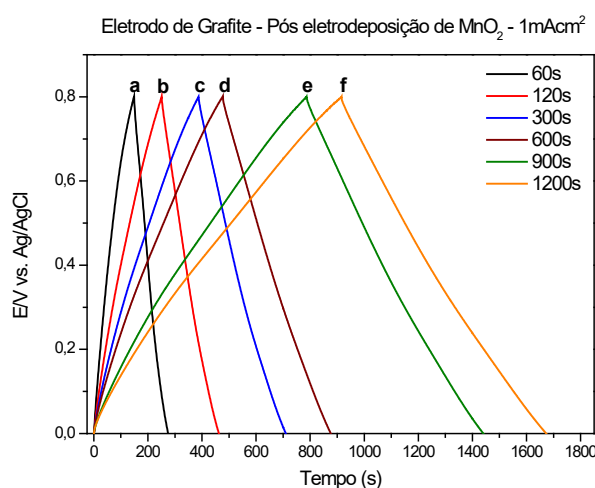
capítulos anteriores, a massa depositada de MnO_2 se mostra completamente acessível ao eletrólito e capaz de realizar as reações Faradaicas, sem apresentar uma queda na corrente de resposta à variação de potencial.

4.4.2.2 Cronopotenciometria

Da mesma forma que é esperada uma linearidade na corrente de resposta frente à variação de aplicação de potencial no perfil voltamétrico de um capacitor, se uma corrente constante é aplicada a fim de carregar (negativa) ou descarregar (positiva) esse supercapacitor, a equação 4.6 prediz uma taxa constante de aumento (descarga) ou redução (carga) do potencial de resposta. Assim, se a variação de potencial em corrente constante apresentada pelo capacitor for plotada contra o tempo durante um ciclo completo de carga/descarga (cronopotenciograma), uma curva triangular simétrica é esperada.⁽¹⁰⁸⁾

Os cronopotenciogramas obtidos nos testes galvanostáticos de carga e descarga dos eletrodos de grafite modificados com MnO_2 em diferentes tempos de eletrodeposição estão apresentados abaixo na Figura 4.7.

Figura 4.7 - Cronopotenciogramas obtidos para os eletrodos de grafite modificados pela eletrodeposição de MnO_2 durante diferentes tempos, sendo a) 60s, b) 120s, c) 300s, d) 600s, e) 900s, f) 1200s.



De acordo com o esperado, dada a análise da equação 4.6 referente ao comportamento capacitivo ideal de carga/descarga, todas as curvas cronopotenciométricas apresentadas na Figura 4.7 apresentam um formato triangular altamente simétrico, indicando uma taxa de resposta potencial constante frente a aplicação da corrente constante de carga e descarga. O nível de simetria das curvas pode ser verificado pelo cálculo de eficiência capacitiva das

mesmas, a qual relaciona basicamente o quanto de energia foi utilizada na carga do composto com a energia fornecida por este quando em momento de descarga. Esta reversibilidade dos processos de carga e descarga dos eletrodos está diretamente relacionada aos tempos apresentados por ambos os processos de carga e descarga, sendo calculada segundo a equação:

$$EC = \frac{t_d}{t_c} \times 100 \quad (4.7)$$

onde t_d representa o tempo de descarga e t_c o tempo de carga. A Tabela 4.1 abaixo apresenta os valores de eficiência capacitiva dos eletrodos modificados com MnO_2 .

Tabela 4.1 - Valores de eficiência capacitiva obtidos para os eletrodos de grafite modificados por diferentes tempos de deposição de MnO_2

Tempo de eletrodeposição	60s	120s	300s	600s	900s	1200s
Eficiência Capacitiva	84,55 %	84,46 %	83,85 %	83,46 %	83,10 %	82,65 %

Com base nos valores de eficiência capacitiva apresentados pela Tabela 4.1, é possível identificar um padrão de redução na simetria dos processos de carga e descarga, à medida em que o tempo de deposição de MnO_2 é aumentado. Visivelmente, há um aumento nos tempos de descarga das curvas cronopotenciométricas à medida em que aumenta a massa desse óxido depositada sobre a superfície do eletrodo de grafite, indicando que há, de fato um crescimento na quantidade de carga armazenada. Segundo o mecanismo de armazenamento de carga do MnO_2 , para que este seja eficiente, íons do eletrólito devem possuir um caminho livre de impedimentos para sua inserção da estrutura interna do material capacitivo, a fim de estabilizar as cargas pontuais atribuídas tanto na superfície quanto na estrutura interna do óxido. O contrário também deve se mostrar válido, ou seja, no momento de descarga dos elétrons armazenados pela redução, estes mesmos íons do eletrólito devem ser facilmente extraídos da estrutura, permitindo a fácil e rápida oxidação do óxido.

Com o aumento da massa de MnO_2 , e consequente maior espessura do filme formado, uma maior quantidade de canais internos contendo Mn^{+4} , capazes de serem reduzidos a Mn^{+3} , e assim armazenar elétrons, são produzidos. Dessa forma, uma abordagem viável para a redução do nível de simetria das curvas apresentadas na Figura 4.7 então, é de que, ao momento de carga do eletrodo, íons do eletrólito se difundem através de sua estrutura a fim de estabilizar as cargas negativas inferidas ao eletrodo pela redução do Mn^{+4} a Mn^{3+} . No entanto, no momento do

processo de descarga do eletrodo, alguns sítios Mn^{+3} não são novamente oxidados a Mn^{+4} , seja devido a algum impedimento estrutural, energético ou difusional, permanecendo então nestes sítios tanto o(s) íon(s) estabilizador(es) de carga quanto o(s) elétron(s) armazenado(s). Isto justificaria a diferença observada entre as curvas que representam a carga armazenada e a carga fornecida pelo eletrodo.

Com base nos valores de carga e descarga apresentados pelas curvas cronopotenciométricas acima, foram calculados os valores de capacitância geométrica de todos os eletrodos modificados com diferentes massas de MnO_2 (F cm^{-2}). Utilizando os valores de carga (Q/Coulombs) obtidos na integral de área das curvas cronoamperométricas obtidas durante as diferentes eletrodeposições do MnO_2 , a massa de MnO_2 depositada pôde ser calculada e assim, a capacitância específica (F g^{-1}) dos eletrodos foi estimada. Os dados calculados são apresentados na Tabela 4.2 abaixo.

Tabela 4.2 - Valores calculados de carga, massa de MnO_2 depositada, capacitância geométrica e capacitância específica dos eletrodos de grafite modificados com MnO_2 .

Tempo de Deposição	Carga (Coulombs)	Massa de MnO_2	Capacitância Área (F cm^{-2})	Capacitância Específica (F g^{-1})
60s	0,170	0,0766 mg	0,1575	246,77
120s	0,277	0,1248 mg	0,2650	254,82
300s	0,418	0,1883 mg	0,4038	257,28
600s	0,512	0,2606 mg	0,5013	260,76
900s	0,813	0,3662 mg	0,8175	267,83
1200s	0,919	0,4140 mg	0,9463	274,25

A análise dos dados apresentados na Tabela 4.2 torna evidente o comportamento de aumento nos valores tanto de capacitância geométrica quanto de capacitância específica dos eletrodos com o aumento da massa de MnO_2 depositada em sua superfície. Este fenômeno reflete o esperado, onde fabricação de eletrodos de carbono modificados pela formação de filmes finos de MnO_2 seriam capazes que otimizar a utilização eletroquímica, e assim de armazenamento de carga, deste óxido de metal de transição, eliminando ou limitando em grande escala o efeito de *bulk* apresentado em eletrodos compostos integralmente - ou com alta massa - de MnO_2 .⁽¹⁷³⁻¹⁷⁵⁾

4.4.2.3 Eletrodos de filmes finos vs. eletrodos de *bulk*

O cálculo de capacitância dos eletrodos de carbono modificados com MnO_2 possibilita realizar uma comparação entre esses e os demais eletrodos de MnO_2 eletroquimicamente caracterizados neste trabalho, cujos resultados foram apresentados no Capítulo 3. Um resumo dos dados obtidos é expresso na Tabela 4.3 abaixo. Para feitos de comparação, foram utilizados o eletrodo de $\alpha\text{-MnO}_2$ puro, o compósito OG/ $\alpha\text{-MnO}_2$ 25/75 e o eletrodo de carbono modificado pela deposição de MnO_2 durante 1200 segundos.

Tabela 4.3 - Relação massa x capacitância específica entre os eletrodos de $\alpha\text{-MnO}_2$ puro, compósito OG/ $\alpha\text{-MnO}_2$ 25/75 e MnO_2 eletrodepositado 1200 segundos.

Eletrodo	Massa de MnO_2 no eletrodo	Capacitância específica (F g^{-1})
$\alpha\text{-MnO}_2$ puro	3,2 mg	96,5
OG/$\alpha\text{-MnO}_2$ 25/75	2,4mg	279,8
ECM MnO_2 1200s	0,41mg	274,2

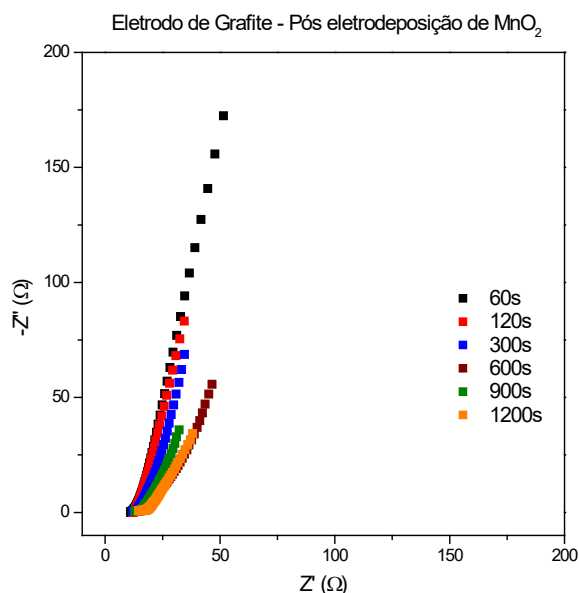
O eletrodo formado por $\alpha\text{-MnO}_2$ “puro”, mesmo apresentando uma massa de 3,2 mg de material pseudocapacitivo em sua composição total (4,0 mg), apresenta capacitância específica de somente $96,5 \text{ F g}^{-1}$, o mais baixo valor comparativo dentre todos os eletrodos acima, acarretado principalmente, como anteriormente relatado, pela elevada espessura do eletrodo produzido e pela baixa condutividade elétrica deste material, que devido ao acentuado efeito de *bulk*, limita a ocorrência das reações de transferência de carga a somente sua superfície ou uma restrita camada abaixo dela. Quando é realizada a comparação entre o eletrodo formado pelo compósito OG/ $\alpha\text{-MnO}_2$ 25/75 e ECM MnO_2 1200 s, valores muito próximos de capacitância específica são observados. No entanto, é importante ressaltar que a massa de $\alpha\text{-MnO}_2$ presente no compósito OG/ $\alpha\text{-MnO}_2$ 25/75 é cerca de 6 vezes maior que no eletrodo cujo MnO_2 foi depositado durante 1200 segundos, permitindo estimar uma superioridade de 600% para o eletrodo de carbono modificado. Além disso, na produção dos eletrodos $\alpha\text{-MnO}_2$ puro e OG/ $\alpha\text{-MnO}_2$ 25/75, há a necessidade de fazer uso de materiais adicionais ao material ativo de interesse, visando com isso uma melhora das propriedades eletroquímicas e mecânicas do eletrodo produzido. Estes materiais adicionais, como, por exemplo, o carbono ativado (melhora da condutividade elétrica) e o difluoreto de polivinilidona – PVdF - (“*binder*” - melhora da coesão entre todos os componentes), acabam por aumentar a massa final do eletrodo sem

fornecer ao mesmo qualquer aumento em seu armazenamento de carga, reduzindo, no fim das contas, o valor de capacitância específica final apresentado pelos eletrodos.

4.4.2.4 Espectroscopia de impedância eletroquímica

A Figura 4.8 abaixo apresenta o agrupamento de todos os espectros de impedância eletroquímica obtidos na análise dos eletrodos de MnO_2 obtidos em diferentes tempos de eletrodeposição.

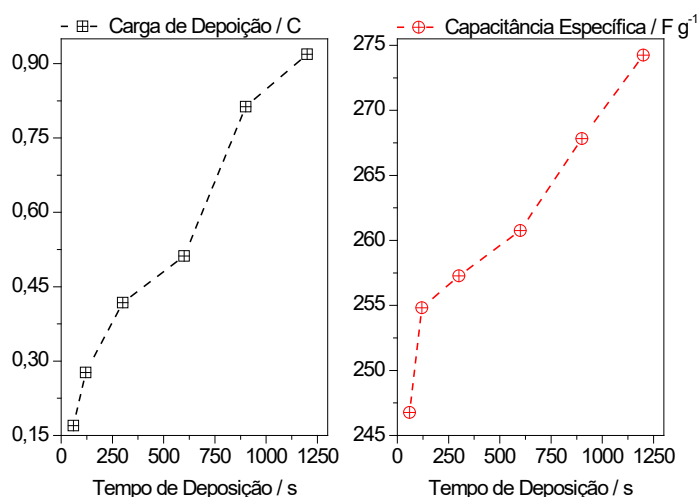
Figura 4.8 - Espectros de impedância eletroquímica obtidos para os eletrodos de grafite modificados pela eletrodeposição de MnO_2 durante diferentes tempos, sendo a) 60s, b) 120s, c) 300s, d) 600s, e) 900s, f) 1200s.



No gráfico apresentado, é possível observar um padrão de resposta de melhora do comportamento capacitivo à medida em que uma maior massa de MnO_2 é depositada no eletrodo. Em gráficos de Nyquist, a capacitância é representada como $C=1/jR$, ou seja, $C=1/Z_{Im}$ e assim, quanto menor for a componente em Y da curva apresentada pelo eletrodo, melhor será o comportamento capacitivo do mesmo. A componente difusional, apresentada pela região da curva em média a altas frequências, também apresenta um padrão de aumento de inclinação para maiores valores de resistência real (eixo X) com o aumento de massa de MnO_2 no eletrodo. O aumento da massa de MnO_2 no eletrodo confere a este um maior número de sítios capazes de realizar os processos redox de armazenamento de carga, necessitando também de um maior volume de íons do eletrólito para que estas cargas sejam balanceadas no eletrodo. Com esta necessidade de um maior transporte de massa, é plausível esperar um aumento na resistência

da componente difusional da curva no gráfico. Ainda no gráfico ilustrado pela Figura 4.8, é possível observar uma quebra de padrão de inclinação da componente difusional a partir da deposição feita durante 900 segundos, onde neste tempo, não é observado um aumento, mas sim, uma redução da resistência ao processo de difusão. Uma explicação para tal fato reside em uma possível facilitação do acesso do eletrólito à massa de MnO_2 depositado. Eletrodos de grafite eletroquimicamente expandidos, com o objetivo de aumento de área ativa, possuem área superficial extremamente “danificada”, contendo inúmeros poros, ranhuras e buracos de diversas profundidades. Estes poros apresentam uma maior resistência à penetração (difusão) do eletrólito a fim de balancear as cargas do Mn durante os processos redox, tendo como consequência, o aumento da componente difusional do processo em geral, apresentada no gráfico de impedância. No entanto, acredita-se que em algum momento após o tempo de 600 segundos, com o aumento da massa de MnO_2 , o óxido comece a ser depositado em sítios ativos mais facilmente acessíveis aos íons do eletrólito, como sobre outra(s) camadas de MnO_2 já existentes nos poros, reduzindo o caminho e a resistência à percolação do eletrólito durante os processos redox de armazenamento de carga, consequentemente contribuindo, de modo geral, para a redução da resistência da componente difusional apresentado no gráfico.

Figura 4.9 - Valores de carga total de deposição e capacitância específica obtidos para todos os eletrodos produzidos em diferentes tempos de eletrodeposição.



Um fator de apoio da explicação acima pode ser observado na Figura 4.9 acima, que apresenta os valores de carga de deposição (medidas) e de capacitância específica (calculadas) obtidos para cada tempo de deposição praticado. Em ambos os gráficos, a tendência de saturação apresentada no intervalo entre 60 a 600 segundos, é quebrado a partir do ponto em 900-1200 segundos. Há um aumento tanto da carga de deposição no eletrodo quanto no valor de capacitância específica calculado. É plausível concluir que o aumento da carga total de

deposição é consequência da redução da resistência à transferência de carga na interface eletrólito/eletrodo causada pelo aumento de material ativo (crescimento de MnO_2 sobre MnO_2 já existente em poros e ranhuras – defeitos geométricos). O aumento da capacitância específica seria então reflexo do mais facilitado acesso do eletrólito às camadas de MnO_2 anteriormente não (ou pouco – alta resistência) acessíveis.

Tomando como base as informações apresentadas, torna-se clara a escolha dos eletrodos de carbono modificados por filmes finos de MnO_2 como uma opção viável para aplicação como eletrodos de supercapacitores que visem tamanhos reduzidos, alta eficiência e performance e ainda extremo baixo custo. Este método de produção de eletrodos elimina a necessidade de realizar diversos processos de síntese previamente à construção do eletrodo, como a produção eletroquímica do OG e a síntese hidrotermal do $\alpha\text{-MnO}_2$, reduzindo assim etapas custosas em tempo e energia quando se projeta uma produção desses eletrodos em larga escala.

4.5 CONCLUSÕES PARCIAIS – CAPÍTULO 4

Neste capítulo, estudou-se inicialmente as propriedades eletroquímicas apresentadas por eletrodos de grafite, quando suas superfícies foram polarizadas em potenciais de 1 e 2 V durante tempos variáveis de 250 a 1250 s utilizando eletrólito de H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} , onde o objetivo foi a expansão da área superficial ativa dos mesmos. O estudo eletroquímico permitiu identificar a viabilidade positiva da utilização do processo, dadas a melhoria da corrente voltamétrica e a otimização do comportamento capacitivo apresentado pela superfície do eletrodo, mesmo após sua expansão a 2V durante 1250 segundos; cujo mecanismo foi amplamente detalhado. Em seguida, todos os eletrodos utilizados no trabalho passaram pelo processo de expansão e foram submetidos a diferentes tempos de deposição cronoamperométrica de MnO_2 , utilizando como eletrólito uma solução de MnSO_4 0,5 mol L^{-1} . Após os processos de eletrodeposição, os eletrodos de grafite modificados com MnO_2 foram caracterizados eletroquimicamente via medidas de voltametria cíclica, cronopotenciometria e espectroscopia de impedância eletroquímica. Os voltamogramas obtidos para os eletrodos modificados apresentaram, além de um formato retangular sem a presença de picos redox, característico de materiais capacitivos, um padrão de melhoria em seu comportamento capacitivo à medida em que o tempo de deposição (massa de MnO_2) foi aumentado, apresentando um efetivo acesso do eletrólito ao material ativo mesmo com a massa crescente de MnO_2 . As curvas cronopotenciométricas, triangulares e de alta simetria (alta eficiência capacitiva), permitiram a identificação do mesmo padrão anteriormente observado nos voltamogramas, porém agora, com o aumento do tempo

de carga e descarga à medida em que a massa de MnO_2 no eletrodo foi aumentada. Utilizando as curvas apresentadas pelos testes galvanostáticos de carga e descarga, foi possível calcular os valores de capacitância específica apresentados pelos eletrodos, atingindo um máximo de $274,25 \text{ F g}^{-1}$ para a modificação superficial feita pela eletrodeposição de MnO_2 durante 1200 segundos.

A comparação entre diferentes eletrodos apresentados neste e em capítulo anterior (Cap. 3), no que se refere aos valores de capacitância específica apresentados e suas particularidades de fabricação, permitiram avaliar o eletrodo de grafite modificado por eletrodeposição de MnO_2 como uma viável aplicação em eletrodos de supercapacitores comerciais, que busquem além de tamanho reduzido, uma alta eficiência e também um baixo custo de produção, dados tanto o otimizado comportamento de armazenamento de carga deste eletrodo quanto a ausência da necessidade de diversos processos de síntese anteriores à fabricação do eletrodo; característica esta, capaz de reduzir o custo temporal e energético de uma possível produção em larga escala.

CAPÍTULO 5 - ESTUDO TEÓRICO-EXPERIMENTAL DA INFLUÊNCIA DAS PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DE DIFERENTES CÁTIOS DE ELETRÓLITOS NEUTROS NO COMPORTAMENTO CAPACITIVO DE ELETRODOS DE FILMES FINOS DE α -MnO₂ SOBRE CARBONO VÍTREO

5.1 INTRODUÇÃO

Um dos fatores limitantes para a obtenção da elevada performance do MnO₂ como material ativo de supercapacitores, discutida no Capítulo 4, reside na construção de eletrodos de elevada massa/espessura, causada pela prensagem, em coletores de corrente, de uma pasta mista formada por MnO₂, aditivos condutores e *binders*.

Ainda que a construção de eletrodos de utilidade prática industrial exija a utilização de materiais ativos na forma de pó, permitindo fácil e barata manipulação; a baixa condutividade elétrica, longo caminho difusional e parcial utilização do material ativo causados pelo efeito de *bulk* do MnO₂, resultam em uma limitada utilização e consequente baixa performance dos eletrodos formados por este material pseudocapacitivo quando na forma de pó.

Um segundo fator capaz de determinar o desempenho capacitivo de eletrodos de supercapacitores construídos com MnO₂ é o eletrólito suporte.

Os eletrólitos utilizados em supercapacitores podem ser classificados em dois grupos; não aquosos e aquosos. Eletrólitos não aquosos encontrados em dispositivos comerciais são geralmente baseados em carbonato de propileno ou acetonitrila, com numerosas pesquisas sendo desenvolvidas no campo de líquidos iônicos. Estes eletrólitos oferecem a vantagem de uma ampla janela de potencial de operação, no entanto, apresentam desvantagens como alto custo, baixa condutividade (elevada resistência interna), alta viscosidade, alta inflamabilidade e necessidade de processos de secagem rigorosos e altamente energéticos.^(176,177) Em contrapartida, eletrólitos aquosos, encontrados em dispositivos comerciais como soluções ácidas (H₂SO₄), alcalinas (KOH, NaOH) e neutras (LiCl, NaCl, KCl, Na₂SO₄), apresentam menor custo, menor viscosidade, natureza ecológica e facilitada preparação e manipulação (não há necessidade de custosos processos de secagem). Apresentam ainda elevada estabilidade operacional, alta condutividade iônica e transporte de prótons, fatores importantes no processo de redução da resistência interna do dispositivo.⁽¹⁷⁸⁾ Importante ressaltar que, embora os eletrólitos aquosos apresentem uma maior limitação na sua janela de potencial operacional (limitada à eletrólise da água) em comparação com os eletrólitos orgânicos; íons presentes

nestes eletrólitos são capazes de apresentar velocidades difusionais (taxa de transporte de massa) muito maiores em relação aos eletrólitos não aquosos.^(179,180)

Considerando-se que o eletrólito fornece um caminho para a transferência de átomos e moléculas durante os processos de oxidação e redução, sua escolha tem impactos significativos no desempenho dos eletrodos de MnO₂; e o desempenho desejável pode ser obtido apenas escolhendo com cuidado a composição do eletrólito.

Por exemplo, a simples alteração no valor de pH do eletrólito é capaz de modificar o potencial de conversão de Mn(IV) para Mn(II) e Mn(IV) para Mn(VII), ambas reações irreversíveis e que levam à dissolução parcial do eletrodo. A conversão de Mn(IV) para Mn(II) corre em aprox. 0,47 V (vs. NHE) em pH 6,4, no entanto, este valor cai para 0,05 V (vs. NHE) em pH próximo de 10. Já a oxidação irreversível de Mn(IV) à Mn(VII), ocorre em 1,19 V (vs. NHE) em pH 6,4, potencial que cai para 0,98 V (vs. NHE) em pH 10.⁽¹¹⁴⁾

Outro fator a ser avaliado durante a escolha do eletrólito a ser utilizado é a corrosão dos coletores de corrente, onde diferentes íons existentes podem determinar diferentes taxas de corrosão. Por exemplo, embora soluções de cloreto normalmente apresentem uma maior condutividade iônica, desejável para diminuir a queda da eficiência causada pela resistência interna, é altamente provável que causem a corrosão de coletores de corrente construídos de aço inoxidável. Dessa forma, coletores de corrente de custo mais elevado, como platina ou titânio, devem ser utilizados. Por outro lado, eletrólitos preparados utilizando-se sais à base de sulfato, embora com menor condutividade iônica e menor solubilidade, apresentaram elevada estabilidade cíclica mesmo com a utilização de coletores de corrente de aço inoxidável.^(114,159)

Outra particularidade reside nas propriedades dos íons que compõe o eletrólito. Experimentos comparando o desempenho eletroquímico de eletrodos de MnO₂ em eletrólitos aquosos neutros formados por NaCl, KCl e LiCl com concentração de 2 mol L⁻¹, foram conduzidos por Jeong, Y. U. et al (2002)⁽¹³⁸⁾ e Lee, H. Y. e Goodenough, J. B. (1999)⁽⁸⁵⁾. Em uma de suas conclusões, os autores relataram que eletrólitos com números de transferência (nox) iguais para o cátion e o ânion eram capazes de promover uma melhora do comportamento capacitivo. Ainda, observaram que embora o íon Li⁺ possuísse um menor raio que os íons Na⁺ e o K⁺, sua utilização como eletrólito era menos eficiente que os demais ânions na contribuição para o comportamento capacitivo dos eletrodos analisados. Esta observação permitiu aos autores a conclusão de que ânions com menores esferas de hidratação resultam em uma maior velocidade de difusão, com consequente maior eficiência de quimissorção e, portanto, comportamento capacitivo melhorado.

No entanto, estudos publicados por Zhang, X. (2012)⁽¹⁸¹⁾ em concordância com Reddy, R. N. e Reddy, R. G. (2003)⁽¹⁸²⁾, cujo trabalho foi publicado anos antes, os autores sugerem que, embora a esfera de hidratação do cátion do eletrólito seja um ponto a ser analisado, entre os íons Li^+ , Na^+ e K^+ a magnitude de variação é relativamente pequena, fazendo com que este fator não possa ser considerado o de maior relevância. Em ambos os casos, a análise dos resultados com observação às propriedades físico-químicas dos cátions dos eletrólitos utilizados, possibilitou aos autores sugerirem que os fatores cruciais na variação do desempenho capacitivo do eletrodo deveriam ser a condutividade molar e a mobilidade iônica dos íons analisados.

Neste sentido, o Capítulo 5 busca compreender a influência no comportamento capacitivo de eletrodos de $\alpha\text{-MnO}_2$ causada pelo uso de diferentes eletrólitos aquosos formados pelos cátions Li^+ , Na^+ e K^+ . São apresentadas aqui, caracterizações eletroquímicas experimentais e estudos teóricos de simulações de dinâmica computacional, considerando tanto interações interfaciais como intercalação estrutural dos íons citados sobre a estrutura do $\alpha\text{-MnO}_2$, de modo a elucidar algumas propriedades dos mecanismos de intercalação de íons.

5.2 OBJETIVOS

O Capítulo 5 tem como principal objetivo o estudo teórico-experimental da influência do comportamento de inserção e extração causada por diferentes íons do eletrólito nos túneis internos do $\alpha\text{-MnO}_2$, na modificação da resposta capacitiva apresentada pelo eletrodo formado por este material ativo.

5.2.1 Objetivos Específicos

- Preparação do eletrodo de trabalho formado pelo processo de *drop coating* do $\alpha\text{-MnO}_2$ sobre área ativa de carbono vítreo;
- Caracterização eletroquímica dos eletrodos preparados utilizando técnica de voltametria cíclica, cronopotenciometria e espectroscopia de impedância eletroquímica, utilizando como eletrólitos: KCl (cloreto de potássio) 0,5 mol L^{-1} , NaCl (cloreto de sódio) 0,5 mol L^{-1} e LiCl (cloreto de lítio) 0,5 mol L^{-1} .
- Observar, através de simulações de dinâmica molecular clássica, os perfis de densidade relacionados aos processos de intercalação dos íons Li^+ , Na^+ e K^+ sobre os túneis internos do cristal de $\alpha\text{-MnO}_2$.

5.3 MATERIAL E MÉTODOS

5.3.1 Parâmetros Eletroquímicos

As caracterizações eletroquímicas foram realizadas utilizando-se um Potenciostato/Galvanostato Methrom Autolab modelo M204, equipado com módulo de impedância eletroquímica FRA32 utilizando-se o software NOVA v.2.1.1. Como sistema eletroquímico foi utilizada a mesma configuração apresentada no capítulo 3 desta tese, o modelo convencional de 3 eletrodos montado utilizando-se uma célula eletroquímica de um compartimento com capacidade de 30 mL, um eletrodo auxiliar de platina (Pt) com área de 1 cm² e um eletrodo de referência Ag/AgCl saturado.

Todas as caracterizações eletroquímicas do eletrodo de trabalho apresentadas neste capítulo, foram realizadas utilizando-se cada uma das soluções eletrolíticas abaixo.

- LiCl, 0,5 mol L⁻¹, pH 7
- NaCl, 0,5 mol L⁻¹, pH 7
- KCl, 0,5 mol L⁻¹, pH 7

5.3.2 Preparação do Eletrodo de Trabalho

Para a construção do eletrodo de trabalho, inicialmente foi preparada uma mistura contendo 12 mg de α -MnO₂, 1.5 mg de carbono ativo (*Carbon Black* - Vulcan) e 1.5 mg fluoreto de polivinilideno (PVDF – Sigma Aldrich). Desta mistura, 5 mg foram adicionados a 2,0 mL do solvente orgânico Dimetilformamida (DMF). Esta suspensão foi então colocada em aparelho de ultrassom por 30 minutos, após os quais, uma alíquota de 20 μ L foi adicionada à superfície ativa de um eletrodo de carbono vítreo BASI - área ativa de 7,07 mm⁻²; respeitando um período de 1 hora previamente à realização das medidas. A massa final do eletrodo foi estimada por cálculos de concentração, resultando em aprox. 0,05 mg.

5.3.3 Voltametria Cíclica

Medidas eletroquímicas de avaliação de perfil voltamétrico do eletrodo de trabalho produzido, em cada uma das soluções eletrolíticas propostas, foram obtidas pela polarização do sistema eletroquímico supracitado entre uma faixa de potencial de 0,0 V a 0,8 V, trabalhando

em velocidades de varredura de 5 mV s^{-1} . Resultados obtidos para velocidades de varredura de 10 mV s^{-1} e 25 mV s^{-1} também são oportunamente apresentados.

Os valores de capacitância específica (F g^{-1}) obtidos a partir das curvas voltamétricas foram calculados com base na equação 5.1:

$$C = \frac{1}{mv(V_c - V_a)} \int_{V_a}^{V_c} I_v dV \quad (5.1)$$

Onde m é a massa de material ativo, v a velocidade de varredura, I a corrente e V_a e V_c os limites de potencial anódico e catódico respectivamente.

5.3.4 Cronopotenciometria

Os estudos do comportamento capacitivo de carga e descarga de cada um dos eletrodos foram realizados por testes de cronopotenciometria, aplicando-se no eletrodo de trabalho densidade de corrente de $0,5 \text{ mA cm}^{-2}$ com *cutoff* de potencial em $0,0 \text{ V}$ e $0,8 \text{ V}$. Os valores de capacitância específica foram obtidos a partir das curvas galvanostáticas de acordo com a Equação 5.2:

$$C = \frac{i * \Delta t_d}{m * \Delta V} \quad (5.2)$$

Onde i é a corrente constante de carga e descarga, m é a massa de material ativo adicionada à superfície do eletrodo, Δt_d é o tempo de carga e descarga e ΔV é a janela de potencial utilizada.

5.3.5 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

As análises de espectroscopia de impedância eletroquímica foram realizadas em uma faixa de frequências de 10^5 Hz a $0,1 \text{ Hz}$, considerando-se 27 frequências por década e amplitude de variação de potencial de $0,01 \text{ V}$, sob a aplicação do potencial de circuito aberto (OCP) estabilizado durante 300 segundos.

5.3.6 Simulações de Dinâmica Molecular

Os cálculos de dinâmica molecular foram realizados utilizando o pacote LAMMPS (sigla em inglês para *Large Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator*)⁽¹⁸³⁾, cujos

sistemas físicos foram modelados considerando as condições experimentais da estrutura α -MnO₂ sob intercalações de íons eletrolíticos.

Para efeitos de simulação da solução aquosa, considerou-se uma amostra contendo 10000 moléculas de água, cujos cálculos foram realizados utilizando-se o modelo SPCE/FH⁽¹⁸⁴⁾, aplicado tanto para os campos de força entre as moléculas de H₂O quanto para as interações H₂O- α -MnO₂. A molécula de H₂O é descrita por um modelo de carga de três pontos, com interações de Coulomb e van der Waals, e graus de liberdade internos flexíveis. Os graus de liberdade internos são formados pelos modos vibracionais de estiramento harmônico da ligação O-H e pela deformação angular das ligações H-O-H.

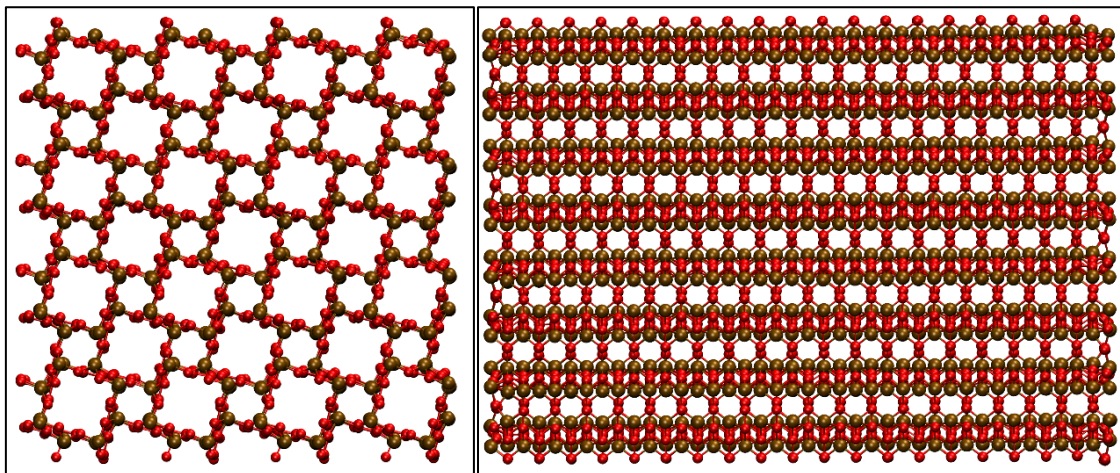
Os íons Li⁺, Na⁺, K⁺ e Cl⁻ foram descritos considerando-se interações de Coulomb e van der Waals. Os parâmetros de potencial utilizados para a água (H₂O) e os íons Na⁺ e Cl⁻ foram obtidos do trabalho publicado por Alejandre, J., et al (2009) ⁽¹⁸⁴⁾. Já para os íons Li⁺ e K⁺, utilizou-se como fonte de dados o estudo publicado por Pethes, I. (2017)⁽¹⁸⁵⁾. Na Tabela 5.1 abaixo são apresentados os números de átomos dos íons e moléculas de H₂O utilizados na simulação em função da concentração, considerando-se condições normais de temperatura e pressão.

Tabela 5.1 - Parâmetros de *input* referentes ao número de íons, moléculas de H₂O, temperatura e pressão utilizados para os cálculos de dinâmica molecular.

Temperatura e pressão	(10 %) íons	Nº de íons (H ₂ O)
300 K 1 atm	K	95976
	Na	95968
	Li	95904
	Cl	

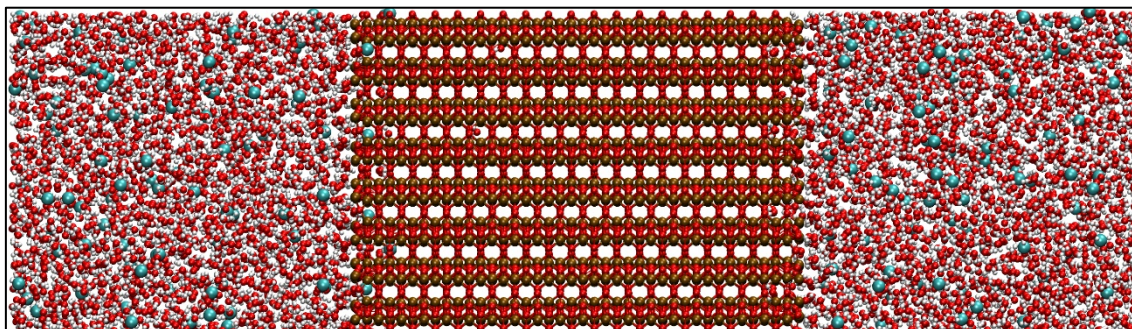
Modelos atômico e poliédrico do cristal de α -MnO₂ são ilustrados na Figura 5.1 abaixo, onde é possível observar sua estrutura de túneis 2x2 (4,6 × 4,6 Å) e 1 × 1 (1,9 × 1,9 Å) ⁽¹¹⁵⁾. Em geral, os túneis maiores 2 x 2 são estabilizados por diferentes cátions, como NH₄⁺, Ba²⁺ e K⁺, os quais variam dependendo dos reagentes utilizados na síntese deste material ⁽¹⁸⁶⁾.

Figura 5.1 - Estrutura superior e lateral do cristal de α -MnO₂. O (vermelho), Mn (marrom)



Adicionalmente à simulação dos componentes individuais (α -MnO₂ e H₂O+íons), também foram realizadas simulações das interfaces planares i) α -MnO₂/H₂O+KCl, ii) α -MnO₂/H₂O+NaCl e iii) α -MnO₂/H₂O+LiCl. Cada componentes foi simulado adotando-se como parâmetros uma caixa de dimensões $L_x \times L_y \times L_z$, com $L_x = L_y = L_z = 5,0$ nm, ilustrada na Figura 5.2 abaixo.

Figura 5.2 - Modelo α -MnO₂/H₂O+KCl. Íon K (ciano), Cl (omitido).



A fim de obter as densidades de equilíbrio para todos os sistemas, em condições de 300 K e 1 atm, foi realizada uma sequência de cálculos de mecânica estatística, composta pelos conjuntos termodinâmicos microcanônicos (NVE), canônicos (NVT) e isotérmico-isobárico (NPT).

Os dados de cada análise individual foram obtidos através da execução dos cálculos dos conjuntos NVE durante 10,0 ps, conjuntos NVT durante 20,0 ps e conjuntos NPT durante 48,0 ns. Condições de contorno periódicas foram aplicadas. Para interações eletrostáticas de longo alcance, foi adotado o método recíproco (PPPM).^(187–189)

Após a análise preliminar para todos os sistemas simulados, as interfaces planares foram simuladas, onde as etapas de equilíbrio dos sistemas foram obtidas após a execução dos cálculos do conjunto NVE durante 5,0, conjunto NVT durante 10,0 ps e conjunto NPT durante 20,0 ns.

Após a etapa de equilíbrio dos parâmetros termodinâmicos, foram realizadas simulações de dinâmica molecular durante 150,0 ns dentro do conjunto NVT. Em todos os cálculos, um intervalo de tempo de 0,5 fs e um “*cutoff*” 12,0 Å foram utilizados como limites para as interações de van der Waals. A temperatura e a pressão foram controladas usando um termostato Nose-Hoover e um barostato Andersen, respectivamente. As regras de combinação de Lorentz-Berthelot foram aplicadas para combinar os parâmetros de potencial intermolecular entre sistemas mistos.⁽¹⁹⁰⁾

5.4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Como já exposto, capacitores eletroquímicos constituídos por dióxido de manganês como principal material eletroativo tem atraído cada vez mais interesse devido ao MnO₂ apresentar relativo baixo custo, alta capacitância específica teórica e também, ao fato da possibilidade de ser construído utilizando eletrólitos aquosos; mais baratos, seguros e ecológicos.^(35,159) Também previamente discutido, dois são os mecanismos propostos, até o momento, para explicar o comportamento de armazenamento de carga do MnO₂ como material eletroativo em eletrodos de supercapacitores de eletrólitos aquosos. O primeiro, baseia-se na adsorção superficial de prótons e cátions do eletrólito sobre o MnO₂:



Onde $\text{C}^+ = \text{H}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+ \text{ e } \text{Li}^+$. O segundo mecanismo envolve a intercalação de prótons (H^+) ou cátions de metais alcalinos ($\text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+$) nos túneis internos do MnO₂ durante o processo de redução, seguido da desintercalação (ou extração) durante o processo de oxidação do manganês.⁽¹⁵⁹⁾



ou



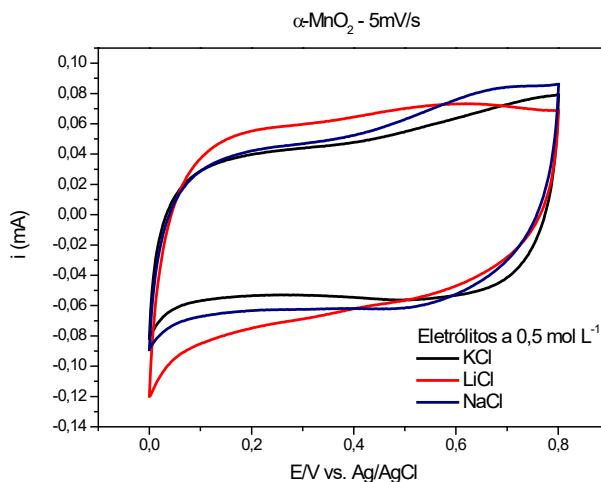
Ambos os mecanismos de armazenamento de carga considerados para o MnO_2 apresentam direta relação com os cátions presentes no eletrólito. Como um eletrólito fornece um caminho para a transferência de átomos e moléculas durante os processos de oxidação e redução, onde diferentes íons existentes irão determinar a taxa de intercalação no material ativo e também a situação de corrosão dos coletores de corrente, a seleção adequada da composição do eletrólito para um melhor desempenho é essencial. O Ácido sulfúrico (H_2SO_4), por exemplo, é um dos eletrólitos comumente utilizados em capacitores eletroquímicos. Nestes dispositivos, a reação redox ocorre com a protonação do material ativo do eletrodo. A alta mobilidade dos prótons, devido ao seu tamanho e massa reduzidos, associada à sua alta condutividade iônica tornam este ácido um eletrólito extremamente atrativo. No entanto, problemas como a solubilidade/degradação dos materiais ativos, a corrosão dos coletores de corrente e, também, questões ambientais, devem ser consideradas ao utilizar ácidos fortes como eletrólitos.⁽¹⁹¹⁾

Apesar das vantagens apresentadas, as dificuldades observadas na utilização de ácidos fortes como eletrólitos de supercapacitores criaram o interesse na pesquisa relacionada ao uso, nestes dispositivos, de eletrólitos aquosos neutros, formados principalmente por íons Li^+ , Na^+ e K^+ .^(85,138,181,182) Neste sentido, nas páginas a seguir é apresentada a influência do uso de diferentes eletrólitos aquosos formados pelos cátions de metais alcalinos (Li^+ , Na^+ e K^+) nos resultados eletroquímicos referentes ao estudo do perfil capacitivo de eletrodos formados por MnO_2 de fase α como material ativo. Também são apresentados estudos teóricos de simulações de dinâmica computacional, considerando a interação energética interfacial e intercalação estrutural dos íons citados sobre a estrutura do $\alpha\text{-MnO}_2$, de modo a elucidar algumas propriedades dos mecanismos de intercalação de íons, cujos cálculos foram realizados sobre a supervisão do prof. especialista na área de Dinâmica Molecular Clássica, Dr. Lucas Stori de Lara (DEFIS-UEPG).

5.4.1 Voltametria Cíclica

O comportamento eletroquímico dos eletrodos de $\alpha\text{-MnO}_2$ foi avaliado em um sistema de três eletrodos utilizando LiCl , NaCl e KCl como eletrólito. Os perfis voltamétricos obtidos na análise de voltametria cíclica a 5 mV s^{-1} são apresentados na Figura 5.3 abaixo.

Figura 5.3 - Voltamogramas cíclicos obtidos para o eletrodo de α -MnO₂ em eletrólitos de LiCl, NaCl e KCl 0,5 mol L⁻¹.



Os voltamogramas apresentados pelos eletrodos de α -MnO₂ em diferentes eletrólitos apresentam uma forma bastante retangular, indicando uma boa resposta capacitiva. Como em eletrodos formados por MnO₂ uma das formas de contribuição/surgimento da capacitância é devido à intercalação de íons na sua estrutura, ocasionando as reações redox, as diferenças observadas no comportamento dos voltamogramas dos eletrodos de α -MnO₂, em diferentes eletrólitos, provém das diferentes propriedades físicas que os íons destes eletrólitos apresentam. Algumas das propriedades físicas passíveis de serem avaliadas para estes íons incluem seu raio iônico, raio da esfera de hidratação iônica, condutividade molar e mobilidade iônica, cujos valores para os íons Li⁺, Na⁺ e K⁺ são apresentados na Tabela 5.2 abaixo.

Tabela 5.2 - Raio iônico, raio da esfera de hidratação, condutividade molar e mobilidade iônica dos íons Li⁺, Na⁺ e K⁺ (água, 25°C) ^(178,181,182,192)

Íon	Raio Iônico (Å)	Raio da esfera de hidratação (Å)	Condutividade Molar (cm ² Ω ⁻¹ mol ⁻¹)	Mobilidade Iônica (μ10 ⁻⁵ cm ² s ⁻¹ V ⁻¹)
Li ⁺	0,60	3,82	38,6	4,01
Na ⁺	0,95	3,58	50,1	5,2
K ⁺	1,33	3,31	73,5	7,6

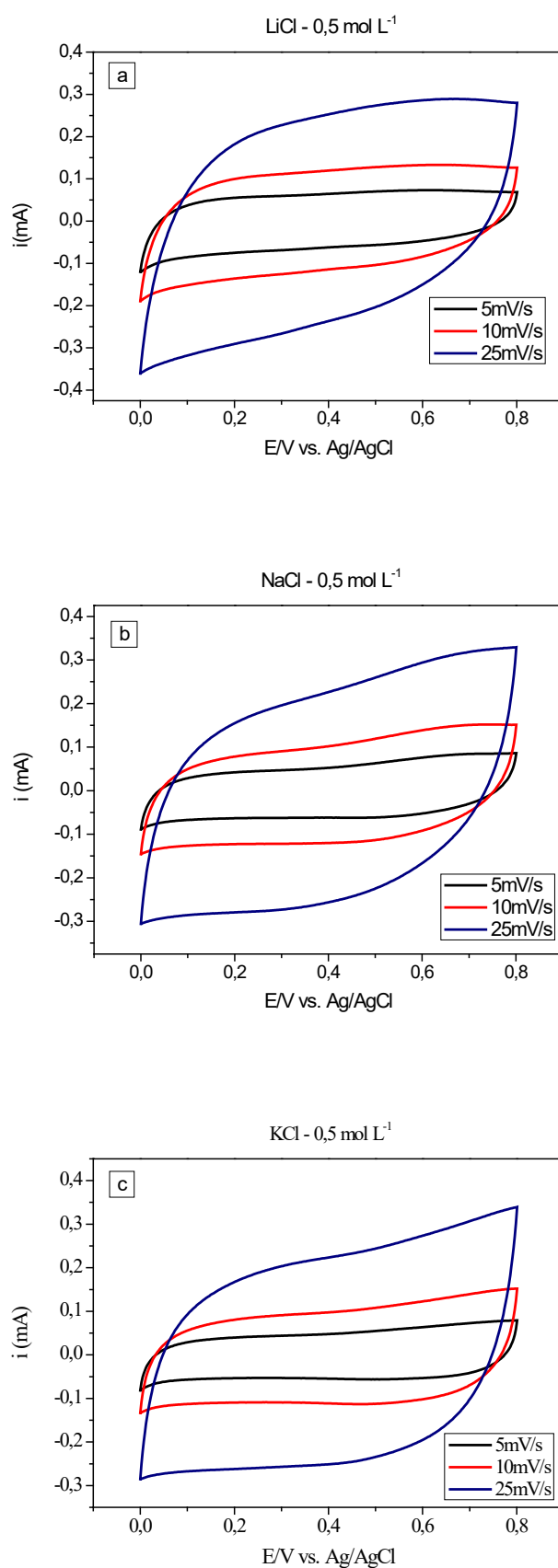
Ainda que íons de metais alcalinos sejam fortemente solvatados em meio aquoso, seu raio da esfera de hidratação decresce à medida em que há o aumento do raio iônico do cátion, seguindo a ordem: Li⁺ > Na⁺ > K⁺. Os íons Li⁺ e Na⁺ apresentam uma maior camada de

hidratação quando comparados ao K^+ devido às fortes interações $Li^{\delta+}-H_2O^{\delta-}$ e $Na^{\delta+}-H_2O^{\delta-}$.
(182)

Como pode ser observado na Tabela 5.2, o cátion Li^+ é o que apresenta a maior solvatação, com raio da esfera de hidratação de aprox. 3,82 Å. No entanto, em geral os valores apresentados de raio de hidratação dos demais íons é basicamente da mesma ordem, variando minimamente entre 3,3 e 3,8 Å. Como o bulk do eletrólito é, em geral, um sistema dinâmico, o número exato de moléculas de água ao redor dos cátions apresentados não pode ser estritamente definido e, portanto, esta pequena variação nos valores observados permite entender que o tamanho da esfera de hidratação, apesar de relevante para a obtenção do comportamento capacitivo (processo de inserção/extração dos íons nos/dos túneis internos do MnO_2), possa não ser um fator decisivo para a apresentação de diferenças no perfil voltamétrico dos eletrodos caracterizados. Dessa forma, acredita-se que os principais fatores responsáveis pela modificação do desempenho capacitivo dos eletrodos, ao utilizar diferentes eletrólitos, possa recair sobre as propriedades de condutividade molar e mobilidade iônica dos cátions utilizados. Ainda a partir da Tabela 5.2, observa-se que o íon K^+ apresenta o maior valor de condutividade molar, $73,5 \text{ cm}^2 \Omega^{-1} \text{ mol}^{-1}$, próximo de 2 vezes o valor da condutividade molar apresentada pelo íon Li^+ , ($38,6 \text{ cm}^2 \Omega^{-1} \text{ mol}^{-1}$); enquanto o Na^+ , com condutividade molar de $50,1 \text{ cm}^2 \Omega^{-1} \text{ mol}^{-1}$, faz com que, dos íons apresentados, o Li^+ apresente a menor condutividade. Neste caso, o cátion Li^+ , com a menor condutividade molar e menor mobilidade iônica, acarreta em um reduzido comportamento capacitivo relativo. Consequentemente, os íons K^+ possuindo maior condutividade e também a maior mobilidade iônica, têm um mais facilitado processo de migração tanto para a interface eletrodo/eletrólito durante o processo de carga, quanto para o *bulk* do eletrólito durante o processo de descarga do eletrodo.

Os voltamogramas representados pelas Figuras 5.4(a-c) abaixo ilustram o comportamento capacitivo dos eletrodos de $\alpha\text{-MnO}_2$ em diferentes eletrólitos em função da velocidade de varredura.

Figura 5.4 - Curvas voltamétricas obtidas em diferentes velocidades de varredura para os eletrodos de $\alpha\text{-MnO}_2$ em a) LiCl, b) NaCl e c) KCl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$.



Apesar de menos usual, a capacitância específica pode ser calculada a partir das curvas obtidas pelos voltamogramas dos eletrodos, desde que estes possuam formatos retangulares simétricos sem picos definidos de processos redox.⁽¹⁰⁸⁾ Dessa forma, os cálculos de capacitância específica dos eletrodos representados pelas curvas voltamétricas abaixo, foram realizados com suporte da equação 5.1, apresentada na seção 5.3.3 deste capítulo. Na Tabela 5.3 abaixo, são apresentados os valores de capacitância específica obtidos para os eletrodos analisados nos diferentes eletrólitos, diferentes velocidades de varredura.

Tabela 5.3 - Valores de capacitância específica obtidos para os eletrodos de $\alpha\text{-MnO}_2$ em diferentes eletrólitos, em velocidades de varredura de 5, 10 e 25 mV s^{-1}

Eletrólito	Capacitâncias (F g^{-1})		
	5 mV s^{-1}	10 mV s^{-1}	25 mV s^{-1}
Li⁺	162,50	159,43	142,20
Na⁺	181,75	168,40	145,50
K⁺	194,95	176,10	147,40

Apesar de muito próximos, como esperado os maiores valores de capacitância específica, em todas as três velocidades de varredura, foram obtidos em eletrólito de KCl, seguidos pelos valores obtidos em NaCl e LiCl, com a menor condutividade molar. Os valores de capacitância específica observados se encontram em total acordo com o previamente exposto a respeito do comportamento capacitivo do eletrodo e sua relação com a condutividade molar dos íons apresentados, onde, quanto maior a condutividade molar do cátion do eletrólito, maior o valor de capacitância específica observada. Como previamente pontuado, apesar de não haver indicação de que o raio da esfera de solvatação dos íons analisados seja o fator determinante para a diferença no valor da capacitância específica, uma vez que apresentam raios de magnitudes muito parecidas, entende-se que, de um modo geral, quanto maior for o raio dessa esfera de hidratação do íon, maior será o impedimento geométrico e energético para que haja a intercalação deste íon nos túneis internos do MnO_2 a fim de balancear o processo redox. Desta forma, torna-se importante a observação de que, nos eletrólitos analisados, há uma relação inversa entre os valores do raio da esfera de solvatação e de capacitância específica, onde este se apresenta maior com a redução daquele. Para uma determinação real da contribuição desta propriedade sobre o valor da capacitância específica, maiores estudos são necessários, utilizando, principalmente, cátions com valores próximos de condutividade molar e diferença

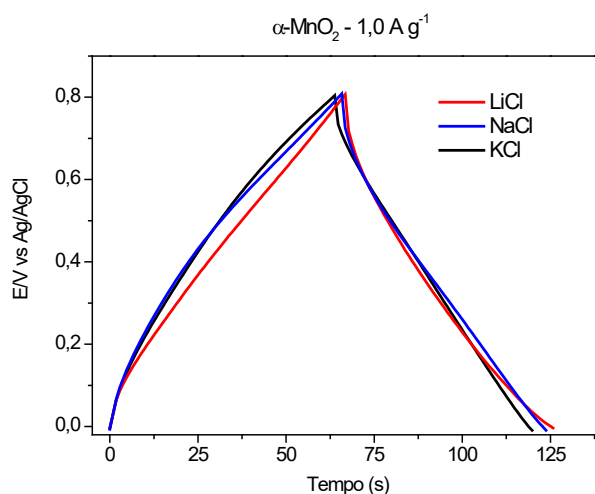
considerável no raio da esfera de hidratação, no entanto, ainda com tamanho suficientemente capaz de permitir sua inserção nos túneis do α - MnO_2 .

5.4.2 Cronopotenciometria

Ainda que os valores de capacitância específica de um eletrodo possam ser obtidos a partir dos voltamogramas exibidos pelos eletrodos, testes galvanostáticos de carga e descarga (cronopotenciometria) simulam a real utilização do eletrodo como um capacitor, aplicando ciclos positivos e negativos de densidade de corrente controlada e observando a variação do potencial em uma faixa pré-determinada.

Com base neste contexto, foram realizados testes galvanostáticos de carga e descarga dos eletrodos de α - MnO_2 nos diferentes eletrólitos, LiCl, NaCl e KCl. Sobre os eletrodos foi aplicada corrente constante de $1,0 \text{ A g}^{-1}$, onde o tempo de variação do potencial, na faixa de 0,0 a 0,8 V, foi obtido. Os cronopotenciogramas obtidos na análise dos eletrodos em diferentes eletrólitos são apresentados abaixo na Figura 5.5.

Figura 5.5 - Cronopotenciogramas obtidos para o eletrodo de α - MnO_2 em eletrólitos de LiCl, NaCl e KCl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$.



A análise dos perfis cronopotenciométricos de carga e descarga dos eletrodos de α - MnO_2 não foi capaz de fornecer clara diferenciação nos tempos de carregamento e descarregamento dos eletrodos frente a alteração do cátion do eletrólito utilizado. Ainda que ambas as curvas apresentem cerca de 90% de eficiência capacitiva, Tabela 5.4 abaixo, indicando assim uma boa simetria e relação energética entre os processos de carga e descarga, os cerca de 10% de queda na eficiência capacitiva apresentados podem estar relacionados tanto à baixa condutividade elétrica do α - MnO_2 (resistência intrínseca do material ativo) quanto à

resistência relacionada aos processos intercalação do cátion do eletrólito nos túneis internos do α -MnO₂.

Tabela 5.4 - Tempos de carga e descarga e eficiência capacitiva do eletrodo de α -MnO₂ frente aos eletrólitos de LiCl, NaCl e KCl 0,5 mol L⁻¹

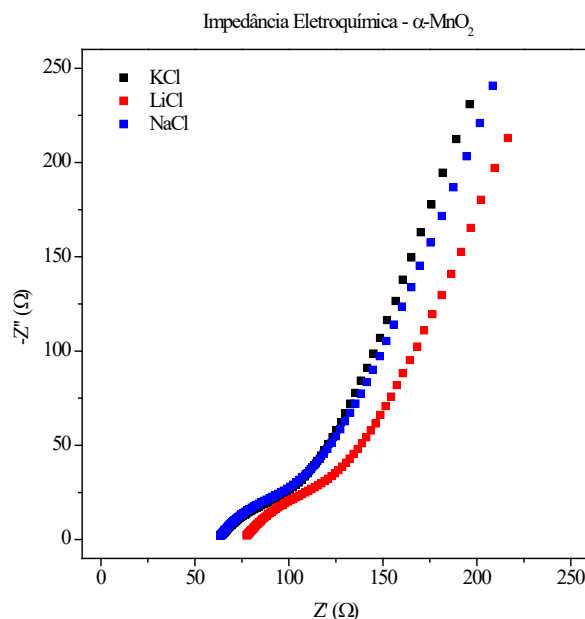
Eletrólito	Tempo de Carga	Tempo de Descarga	Eficiência Capacitiva
LiCl	66 s	59 s	89,4%
NaCl	65 s	58 s	89,2%
KCl	63 s	57 s	90,5%

Assim, como forma de verificar o comportamento do eletrodo no que se refere às resistências à transferência de carga relacionadas aos processos redox e também, os processos difusionais que controlam o armazenamento de carga do α -MnO₂, foram realizadas medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica e simulações de dinâmica molecular clássica, apresentadas nas seções 5.4.3 e 5.4.4 a seguir.

5.4.3 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

A Figura 5.6 abaixo apresenta os diagramas de Nyquist obtidos na análise de espectroscopia de impedância eletroquímica dos eletrodos de α -MnO₂ nos diferentes eletrólitos.

Figura 5.6 - Espectro de impedância eletroquímica obtidos para os eletrodos de $\alpha\text{-MnO}_2$ nos eletrólitos de LiCl, NaCl e KCl 0,5 mol L⁻¹.



Ambas as curvas obtidas apresentam um perfil típico de pseudocapacitores, com a presença de um semicírculo em regiões de alta frequência e inclinação próxima de 45° em média/baixa frequência, representando a resistência apresentada pelo processo difusional do eletrólito. A análise de impedância dos eletrodos foi realizada utilizando-se, para todos, o mesmo sistema eletroquímico, havendo somente a modificação do eletrólito de análise. Dessa forma, a diferença observada no valor da resistência em série (R_s) apresentada no gráfico (ponto em que a curva intercepta o eixo X) pode ser atribuída exclusivamente à condutividade molar do eletrólito. Apesar de apresentarem diferentes valores de condutividade, KCl e NaCl apresentaram valores bem próximos de R_s , sendo 63,4 Ω para o NaCl e 64,0 Ω para o KCl. Já para o eletrólito LiCl, com o menor valor de condutividade molar, o valor de R_s obtido foi de 77,5 Ω , um aumento de aproximadamente 22% na resistividade apresentada por este eletrólito. O mesmo fenômeno observado se extrapola para a resistência a transferência de carga (R_{ct}) (obtido pela extrapolação do semicírculo até o eixo Z'_{real}), onde o eletrólito LiCl apresenta valor de 123 Ω em comparação a 92 Ω e 105 Ω dos eletrólitos KCl e NaCl respectivamente. Nas regiões de média/alta frequência, tornam-se ligeiramente mais evidentes as diferenças no comportamento dos eletrólitos analisados (cátions). Durante o processo difusional de transporte de massa do bulk da solução até a interface eletrodo/eletrólito, espera-se que íons com maior condutividade molar e menor camada de solvatação apresentem menores componentes resistivas, sendo válido também o oposto. De fato, ainda que pequena, estas diferenças são claramente perceptíveis no gráfico apresentado pela Figura 5.6. O eletrólito formado por KCl,

com o íon K^+ apresentando a menor esfera de hidratação e o maior valor de condutividade molar, apresenta a menor componente resistiva frente ao processo difusional; já o eletrólito LiCl, tendo o Li^+ a maior camada de solvatação comparativa e a menor condutividade molar, apresenta, ainda que com pouca diferença, a maior resistência difusional entre os 3 eletrólitos analisados, ficando o NaCl localizado entre estes dois opostos.

Os resultados observados durante as análises eletroquímicas dos eletrodos de $\alpha\text{-MnO}_2$, cujas discussões fundamentam-se em torno das diferentes propriedades físicas apresentadas pelos cátions dos eletrólitos utilizados, servem de referencial teórico para as futuras reflexões acerca das simulações de dinâmica molecular da intercalação destes mesmos cátions eletrolíticos no interior dos túneis estruturais $[2 \times 2]$ do cristal de $\alpha\text{-MnO}_2$.

5.4.4 Dinâmica Molecular Clássica

5.4.4.1 Apresentação

De maneira geral e simplificada, uma simulação de dinâmica molecular (DM) clássica é utilizada quando se deseja determinar as propriedades de um sistema de partículas, onde suas trajetórias atômicas são consideradas com base nas leis de Newton. Numa simulação de DM clássica, as partículas deslocam-se a partir de uma condição inicial para suas posições e velocidades $(r_0; v_0)$, de acordo com a equação de movimento 5.6,

$$\ddot{r}_i = F(r)/m_i, \quad . \quad (5.6)$$

onde r_i é a posição da partícula i , m_i é a sua massa e v_i é a sua velocidade. Através da integração das equações de movimento, determinam-se as propriedades de equilíbrio ou de transporte que caracterizam o sistema. Tal método auxilia na compreensão de fenômenos observados experimentalmente e na predição/extrapolação de propriedades em condições de difícil acesso experimental.⁽¹⁹³⁾

A crescente necessidade de compreender os efeitos mútuos de fenômenos que acontecem em diferentes escalas, vem tornando a DM uma ferramenta de valor cada vez maior nas pesquisas de diferentes ramos da ciência e da indústria, onde, entre as suas possíveis aplicações, estão o estudo de equilíbrio de fases e o cálculo de propriedades de fluidos.

Para que se torne possível a realização das simulações de DM, ao menos 3 pré-requisitos básicos devem ser supridos:

- i. O conhecimento do potencial de interação entre as partículas e as equações de movimento que regem sua dinâmica – sendo os dois principais elementos relevantes para realização de uma simulação de DM.
- ii. Inicialização do sistema: Posições são escolhidas para cada uma das partículas que farão parte da simulação. Também é escolhido um intervalo de tempo δt pequeno o suficiente para que o método de integração escolhido conserve a energia do sistema ao longo do tempo. O passo de tempo δt deve ser propriamente escolhido a fim de garantir a estabilidade do integrador, ou seja, a energia total do Hamiltoniano deve ser conservada. Ainda, um integrador de trajetórias é necessário, garantindo que quantidades como posição e velocidade possam ser calculadas em um intervalo de um tempo t , passando para um tempo posterior dt com novas posições e velocidades.
- iii. Um ensemble deve ser escolhido, onde as quantidades termodinâmicas como pressão, temperatura ou o número de partículas podem ser controlados. Antes que possam ser feitas medições das propriedades dos sistemas, são necessários que os mesmos atinjam o equilíbrio térmico, ou seja, que a temperatura real dos sistemas tenha pouca variação em relação à temperatura nominal - fase de equilibração. Após esta, tem-se início a fase de produção, caracterizada pela amostragem das propriedades de interesse do sistema em estudo. Ambas as fases são delimitadas por um número definido de interações e as medições espaçadas o suficiente para que não haja correlação estatística entre estes dois valores das propriedades.

Estes 3 requisitos básicos devem ser simples o suficiente para que os cálculos sejam efetuados com rapidez e com baixo custo computacional, possibilitando que a evolução temporal do sistema seja longa para uma significativa amostragem do espaço de configurações.⁽¹⁹³⁾

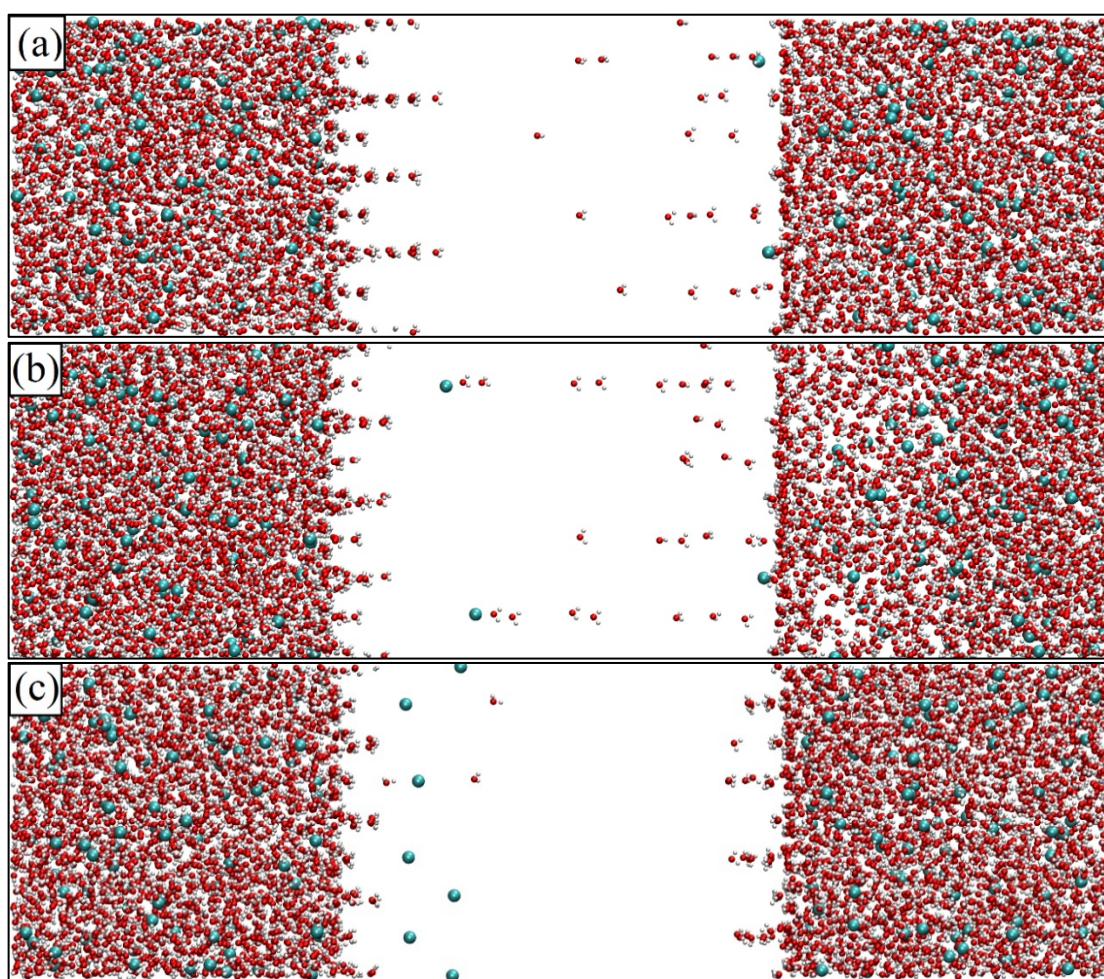
5.4.4.2 Simulações de dinâmica molecular

Uma vez definida a estrutura cristalina da fase α do MnO_2 , foram considerados os processos de interação desta com íons Li^+ , Na^+ e K^+ , de forma a observar a intercalação iônica nos túneis estruturais 2×2 do $\alpha\text{-MnO}_2$.

Ao momento zero da simulação, em potencial de equilíbrio, os íons encontram-se também em equilíbrio na solução aquosa. No entanto, após a aplicação de potencial de

polarização, 0,8 V, inicialmente há uma intensa intercalação estrutural de moléculas de água, Figura 5.7(a). Durante este primeiro momento, há somente uma pequena intercalação iônica (Li, Na ou K), mediadas pelas moléculas de água intercalantes, podendo ser observado na Figura 5.7(b). Após um certo tempo (na ordem de 1 à 2 ns), é possível notar um maior densidade de íons intercalantes, os quais se acomodam no interior da estrutura do α -MnO₂, Figura 5.7(c)

Figura 5.7 - Modelo α -MnO₂/H₂O+KCl. Íon K (ciano), Cl (suprimido). A estrutura do α -MnO₂ foi omitida a fim de facilitar a visualização da intercalação de água e dos íons K. (a) Primeiros passos da simulação, observa-se a intercalação, em grande parte, de moléculas de água. (b) Princípio de acomodações de íons no interior da α -MnO₂. (c) Estabilização da intercalação de íons K no α -MnO₂. Para este sistema, um potencial elétrico de 0,8 V foi aplicado, na direção perpendicular à interface α -MnO₂/H₂O+KCl.



A fim de elucidar este último processo de intercalação e acomodação iônica nos túneis internos do α -MnO₂, ilustrado pela Figura 5.7(c), estimou-se os perfis de densidade iônica no MnO₂ ao longo dos últimos 10 ns de simulação. Nas Figuras 5.8(a-c) abaixo, os perfis de densidades, para um potencial elétrico de 0.8V, representam as soluções iônicas de KCl, LiCl e NaCl respectivamente. Para todos os sistemas α -MnO₂-eletrólito calculados, observa-se inicialmente uma densidade baixa (relativa) e constante de moléculas de água (linha preta) até cerca de 0,5 nm de distância da interface do cristal do MnO₂, com valores próximos a 0,9 g cm⁻³

³. Ao analisar a região de interface com a estrutura de MnO_2 , cerca de 0,5 nm de espessura, nota-se a ocorrência de um intenso acúmulo de moléculas de água, o qual pode ser evidenciado pelo súbito aumento nos valores de densidade, agora próximos de 4 g cm^{-3} . Este aumento na densidade de água superficial é provavelmente causado pelo também aumento da concentração superficial de íons do eletrólito (linhas vermelhas) devido à aplicação de potencial, onde nesse caso a água atuaria como camada de solvatação e estabilização destes íons. É possível perceber a partir das ilustrações, que em ambos os casos há a intercalação de moléculas de água no interior dos túneis estruturais do MnO_2 – indicada pela observação da linha correspondente à densidade de água no interior da região de alta densidade de MnO_2 – e que, em todos os eletrólitos analisados, a densidade e profundidade de percolação do íon eletrólito na estrutura do MnO_2 é acompanhada pela densidade e profundidade de intercalação da água, ou seja, corroborando com o observado nas Figuras 5,7(a-c), todo o processo é, de fato, mediado pelo solvente de suporte do íon utilizado.

Figura 5.8 - Perfis de densidade dos modelos $\alpha\text{-MnO}_2/\text{H}_2\text{O}+\text{ions}$. (a) solução de KCl, (b) solução de LiCl e (c) solução de NaCl.

(Continua)

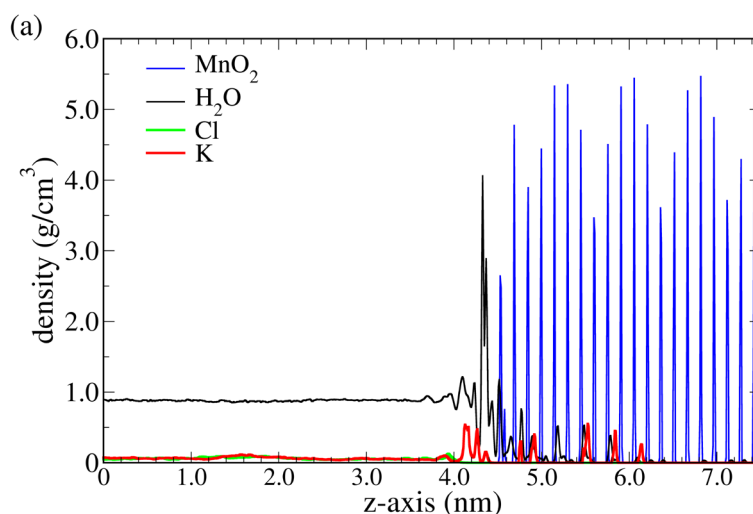
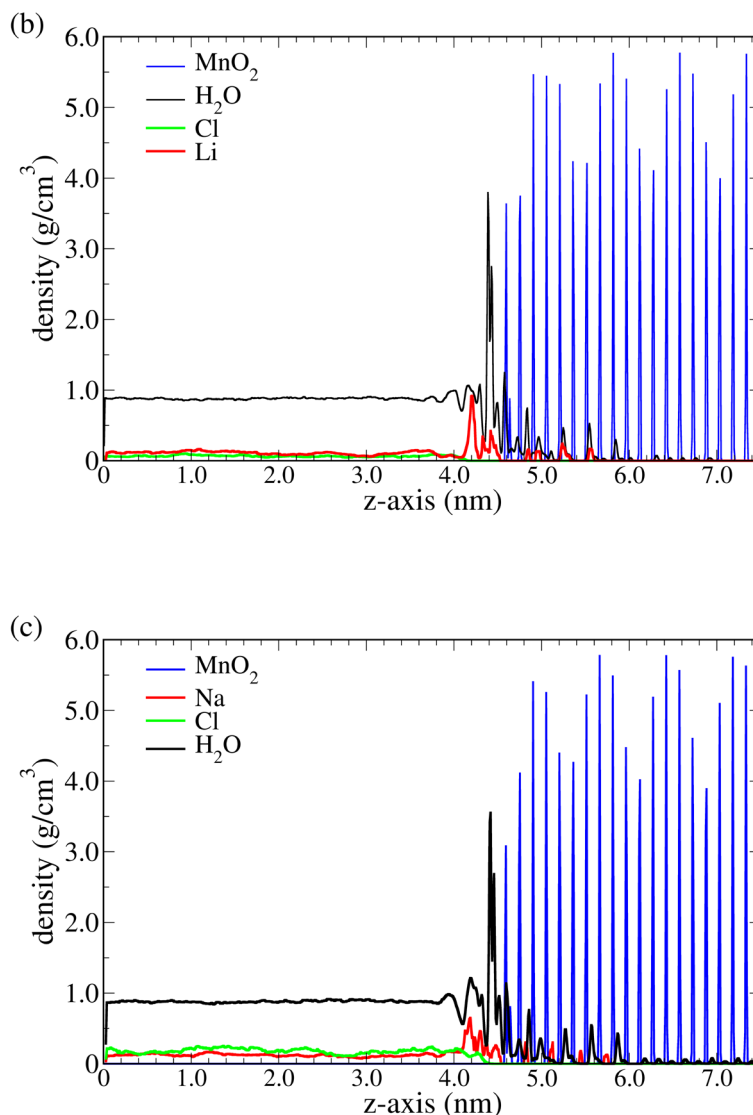


Figura 5.9 - Perfis de densidade dos modelos α -MnO₂/H₂O+ions. (a) solução de KCl, (b) solução de LiCl e (c) solução de NaCl.

(Conclusão)

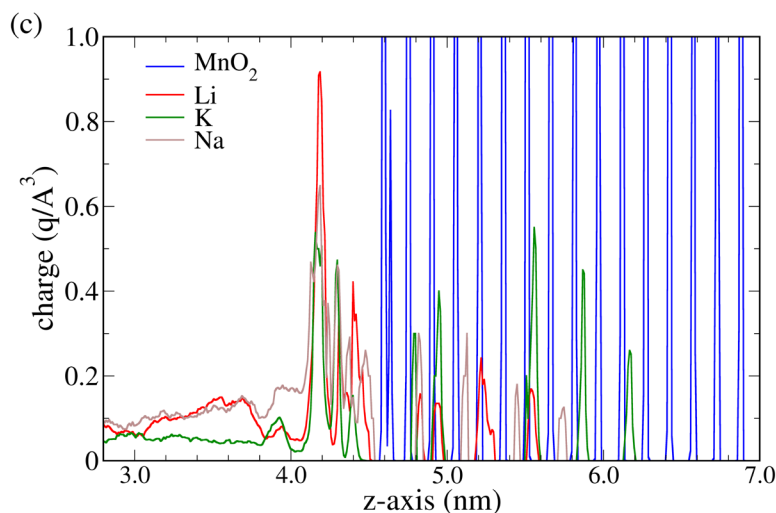


Realizando a comparação apenas da região de intercalação dos íons no interior dos túneis do α -MnO₂, para o caso dos íons K⁺, a intercalação na estrutura atingiu uma profundidade média de 1,7 nm, enquanto o para o Na observa-se uma profundidade média de 1,1 nm e para o Li, 1,1 nm, lembrando que as medidas foram feitas considerando os últimos 10 ns de simulação.

Para uma melhor comparação dos resultados apresentados pelos diferentes íons, na Figura 5.10 é apresentado o perfil de cargas por volume, aproximando a região de intercalação. É possível verificar através das simulações que, com a aplicação de potencial elétrico de 0,8 V, concentrações maiores do íon K⁺ estão intercaladas nos túneis do MnO₂, apresentando também a maior profundidade desta intercalação. Os íons Na⁺ e Li⁺ apresentam valores bem próximos de concentração no interior da estrutura, com, no entanto, o Na apresentando uma pequena

diferença positiva na profundidade intercalada. O comportamento interfacial da concentração dos íons mostra uma relação inversa com a intercalação, porém perfeitamente compreensível, uma vez que, quanto maior e mais profunda se apresenta a intercalação do íon, menor é sua concentração interfacial.

Figura 5.10 - Perfil volumétrico de cargas.



Os resultados aqui observados apresentam concordância com os perfis de resposta obtidos e discutidos na seção experimental anterior, onde, apesar da sutil diferença, um melhor comportamento capacitivo foi obtido para o eletrodo de α -MnO₂ eletroquimicamente analisado em eletrólito de KCl. Neste momento, é possível perceber que, dentre os íons analisados, o K⁺ possui uma maior profundidade de intercalação. Essa característica, resultante das diferenças comparativas entre suas propriedades físicas com os demais íons analisados, torna capaz o acesso desse íon do eletrólito a um maior volume do bulk de MnO₂ do eletrodo, possibilitando o balanceamento de um número maior de cargas inferidas ao mesmo e, consequentemente, fazendo com que o eletrodo apresente um maior valor de capacitância específica.

5.5 CONCLUSÕES PARCIAIS – CAPÍTULO 5

Durante os processos de análise e construção de dispositivos de armazenamento de energia – supercapacitores – o pesquisador terá diante de si diversas opções de eletrólitos possíveis de serem utilizados e, pensando em possível escalabilidade, escolhas capazes de equilibrar alta performance e baixo custo provavelmente serão as mais requisitadas. Neste sentido, eletrólitos aquosos neutros desempenham um grande papel, devido à sua fácil manipulação, baixa ou nenhuma toxicidade e, principalmente, menor custo quando comparados

a eletrólitos não aquosos. Neste Capítulo 5, três eletrólitos aquosos neutros foram utilizados na análise dos eletrodos de supercapacitores produzidos, sendo o LiCl, NaCl e o KCl. Procurou-se analisar as influências causados pela mudança do cátion do eletrólito, no comportamento capacitivo dos eletrodos de α -MnO₂ produzidos.

Apesar das análises eletroquímicas dos eletrodos apresentarem diferenças extremamente pequenas entre a utilização dos diferentes eletrólitos (cátions), foi possível observar uma ordem decrescente no valor de capacitância específica com o aumento do raio iônico do cátion utilizado, com o KCl apresentando o maior valor de capacitância específica, seguido de NaCl e LiCl com o menor valor. Apesar de alguns autores pontuam o raio da esfera de solvatação como um dos fatores chave na variação da resposta capacitiva de eletrodos de MnO₂, estas são muito próximas para os cátions utilizados, e assim, ainda que não descartando tal hipótese, este trabalho apresentou também fatores como a condutividade molar e mobilidade iônica como relevantes nas pequenas alterações observadas nas respostas das análises eletroquímicas.

Simulações de dinâmica molecular clássica, realizadas em colaboração com o prof. Dr. Lucas Stori (DEFIS - UEPG) permitiram identificar a densidade de intercalação dos diferentes íons na estrutura de túneis 2x2 do α -MnO₂, contribuindo e corroborando com os resultados obtidos pelas análises eletroquímicas.

Considerando todo o contexto apresentado, o eletrodo avaliado sob o uso do eletrólito de KCl, tendo o íon K⁺ a maior mobilidade iônica, condutividade molar (também o menor raio de esfera de hidratação) e densidade de intercalação estrutural, apresentou os maiores valores de capacitância específica em todas as velocidades de varredura utilizadas, variando de 194,95 F g⁻¹ (5 mV s⁻¹) a 147,40 F g⁻¹ (25 mV s⁻¹). Já o eletrodo avaliado com a utilização de LiCl, cujo cátion apresenta o menor valor comparativo das propriedades físicas apresentadas e, a menor densidade de intercalação estrutural, apresentou os menores valor de capacitância específica em todas as velocidades de varredura, variando entre 162,50 F g⁻¹ (5 mV s⁻¹) a 142,20 F g⁻¹ (25 mV s⁻¹). Para o NaCl, com valores médios de densidade de intercalação e propriedades físicas, os valores de capacitância obtidos variaram entre 181,75 F g⁻¹ e 145,50 F g⁻¹, para velocidades de varredura de 5 mV s⁻¹ e 25 mV s⁻¹ respectivamente.

Ainda que nos resultados apresentados não tenham sido observadas mudanças realmente consideráveis nos comportamentos capacitivos de todos os 3 eletrodos, e que se façam também necessárias análises do comportamento dos ânions utilizados, dado seu potencial de alteração da resistência difusional e corrosão dos coletores de corrente; entende-se, com os resultados obtidos que, desde que possua tamanho adequado, quanto maior a condutividade molar e mobilidade iônica do cátion utilizado no eletrólito (com consequente menor esfera de

hidratação), maior será a densidade de intercalação deste na estrutura interna do cristal de α - MnO_2 , fornecendo um melhor desempenho capacitivo para o eletrodo/dispositivo.

CAPÍTULO 6 - CONCLUSÕES GERAIS E PERSPECTIVAS FUTURAS

6.1 CONCLUSÕES GERAIS

De um modo geral, este trabalho se propôs a sintetizar e caracterizar diferentes compostos e compósitos com propriedades supercapacitivas, cujas discussões foram realizadas em termos das estruturas destes materiais, mecanismos de armazenamento de carga, particularidades da montagem/produção dos eletrodos, eletrólitos e a influência da mudança de cátions no comportamento destes eletrodos e densidades de intercalação destes íons na estrutura do material ativo pseudocapacitivo.

O capítulo 2 apresentou a síntese e a caracterização estrutural de diferentes compostos e compósitos visando sua aplicação como eletrodos de supercapacitores. O óxido de grafeno, sintetizado eletroquimicamente a partir de pilhas exauridas, o MnO_2 de fase α , cuja magnitude de seus túneis internos 2×2 ($4,6 \times 4,6 \text{ \AA}$) apresentam grande capacidade de otimizar o processo difusional “*in/out*” dos íons do eletrólito em sua estrutura, quando comparado às demais fases de MnO_2 , como a β (1×1), γ (1×2 e 1×1) e δ ($1 \times \infty$) e a polianilina na forma parcialmente oxidada de sal de esmeraldina, única forma condutora possível para este polímero. Também foram sintetizados compósitos binários formados pela combinação do OG com $\alpha\text{-MnO}_2$ e OG com a polianilina, cuja caracterização (apresentada para os compósitos 50%/50% em cada caso) mostrou presentes as características de cada material sintetizado, na formação da estrutura do compósito como um todo.

Durante o decorrer do Capítulo 3, todos os materiais sintetizados foram eletroquimicamente caracterizados, onde, como esperado, os compósitos contendo 75% em massa do material ativo e somente 25% em massa de óxido de grafeno, exibiram os melhores resultados. Para o compósito formado por 25% OG e 75% $\alpha\text{-MnO}_2$, uma capacitância específica de $279,8 \text{ F g}^{-1}$ foi observada, com eficiência capacitiva de 99,7% e retenção capacitiva de 91% após 1000 ciclos de carga e descarga. Já o eletrodo formado por 25% de OG e 75% de polianilina (sal de esmeraldina) apresentou uma capacitância específica de $511,1 \text{ F g}^{-1}$, com eficiência capacitiva de 91,2% e retenção capacitiva de 83% mesmo após 1000 ciclos de carga e descarga.

Sabe-se que a construção de eletrodos de utilidade prática industrial exige a utilização de materiais ativos na forma de pó, permitindo fácil e barata manipulação. No entanto, eletrodos formados por uma alta massa/espessura de MnO_2 sofrem com o efeito de “*bulk*” deste óxido,

fazendo com que grande parte de sua massa não seja acessível ao eletrólito e assim não participe das reações redox de armazenamento de carga, reduzindo seu desempenho. A fim de comprovar a mudança de comportamento capacitivo, o Capítulo 4 buscou a produção de eletrodos formados por filmes finos de MnO_2 produzidos via deposição eletroquímica em eletrodos de grafite previamente expandidos. Nos resultados obtidos, foi possível observar uma capacitância específica de $274,2 \text{ F g}^{-1}$ para o eletrodo formado por 1200 segundos de eletrodeposição de MnO_2 , cuja massa de material ativo depositada foi de cerca de 0,41 mg. Este resultado indicou uma melhora de aprox. 600% em relação ao melhor eletrodo de OG/ MnO_2 formado pelo processo de prensagem (Cap. 3), cuja massa de material ativo, 2,4 mg, forneceu, praticamente, o mesmo valor de capacitância específica. Eletrodos formados pelo processo de eletrodeposição ainda exibem a diferencial vantagem da não necessidade de utilização de materiais adicionais na sua produção, como carbono condutor e *binders*, que elevam a massa total do material produzido sem apresentar ganho de carga armazenada.

Por fim, o Capítulo 5 trouxe a caracterização de eletrodos formado pela deposição (*drop coating*) de $\alpha\text{-MnO}_2$ sobre carbono vítreo, utilizando diferentes eletrólitos aquosos neutros. Foi apresentada uma análise teórico-experimental comparativa acerca influência causada pela troca do cátion do eletrólito na intercalação estrutural e comportamento capacitivo do MnO_2 . Nos resultados obtidos pelas caracterizações eletroquímicas e simulações computacionais de dinâmica molecular clássica, percebeu-se que os íons com as maiores condutividade molar, mobilidade iônica (e possível menor esfera de solvatação) possuem a maior densidade de intercalação nos túneis estruturais 2×2 do $\alpha\text{-MnO}_2$, resultando em uma maior estabilização das cargas durante os processo redox e, consequentemente, em um melhor comportamento capacitivo.

A partir de todos as informações e detalhes observados durante o estudo dos supercapacitores e dos resultados obtidos em todas as caracterizações aqui realizadas, é perfeitamente plausível acreditar na utilização dos materiais aqui apresentados, como eletrodos de dispositivos de armazenamento de energia de baixo custo e elevada performance.

6.2 PERSPECTIVAS FUTURAS E ESTADO DA ARTE

Grande parte das dificuldades encontradas durante o processo de desenvolvimento desta tese residem na formação/construção dos eletrodos de trabalho, característica, via de coincidência, responsável pela extração do máximo de desempenho dos materiais ativos utilizados. Desta forma, encontrar a melhor forma de produção dos eletrodos compósitos é,

dentre as dificuldades observadas, a maior prioridade para se obter dispositivos de alta performance.

Uma segunda proposta capaz de contribuir para a melhora do desempenho capacitivo, é a construção de eletrodos formados por compósitos ternários, baseados nos materiais ativos OG, α -MnO₂ e polianilina, agregando a elevada área superficial do óxido de grafeno às propriedades pseudocapacitivas do α -MnO₂ e da polianilina.

Também, a construção de eletrodos que possuam alta quantidade de material ativo e, espessura suficiente para proporcionar efetivo acesso do eletrólito à toda sua extensão, é altamente desejável quando se projeta sua utilização industrial e exploração comercial.

Como forma direta de acoplar ambas as propostas acima, uma alternativa é a construção de eletrodos formados pelo processo denominado *eletrospinning*, capaz de proporcionar a construção de eletrodos formados por compósitos binários e ternários de variadas estruturas, em diversas proporções desejadas, utilizando ainda como base suspensões obtidas a partir dos materiais ativos na sua forma de pó.

De fato, a partir do desenvolvimento de equipamentos com características particulares e específicas ao desenvolvimento de eletrodos, o processo de *eletrospinning* vem atualmente sendo estudado e aplicado aos propósitos deste trabalho, a partir de uma colaboração entre membros do grupo de pesquisa GGAETS e a empresa Grafeno do Brasil, cujo objetivo mútuo é a produção de eletrodos de supercapacitores que apresentem otimizado desempenho dos processos de armazenamento de carga e elevado potencial de exploração comercial.

REFERÊNCIAS

- 1 HOU, Y.; et al. Design and synthesis of hierarchical MnO₂ nanospheres/carbon nanotubes/conducting polymer ternary composite for high performance electrochemical electrodes. **Nano Letters**, v. 10, n. 7, p. 2727–2733, 2010.
- 2 DAVOGLIO, R.A. **Eletrossíntese, caracterização e testes de compósitos de polipirrol e poli (DMcT) sobre fibra de carbono como catodos de baterias secundárias e eletrodos de supercapacitores**. 2009. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal de São Carlos. São Carlos, 2009.
- 3 WINTER, M.; BRODD, R. J. What are batteries, fuel cells, and supercapacitors? **Chemical Reviews**, v. 104, n. 10, p. 4245–4269, 2004.
- 4 ABRUÑA, H. D.; KIYA, Y.; et al. Batteries and electrochemical capacitors. **Physics Today**, v. 61, n. 12, p. 43–47, 2008.
- 5 STOLLER, M. D.; PARK, S.; et al. Graphene-Based ultracapacitors. **Nano Letters**, v. 8, n. 10, p. 3498–3502, 2008.
- 6 LIU, C.; LI, F.; et al. Advanced materials for energy storage. **Advanced Materials**, v. 22, n. 8, p. E28–E62, 2010.
- 7 BENEDETTI, T. M. **Caracterização eletroquímica de filmes nanoestruturados de óxido de manganês e de vanádio em líquidos iônicos: Aplicação em baterias de lítio e supercapacitores**. 2011. Tese (Doutorado em Química) - Universidade de São Paulo. São Paulo, 2011.
- 8 CUNHA, F. O. V. **Engenharia, Desenvolvimento de redes de polímeros interpenetrantes (IPN) para a aplicação como eletrólito polimérico**. 2005. Tese (Doutorado em Engenharia) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2005.
- 9 ZHANG, Y.; FENG, H.; et al. Progress of electrochemical capacitor electrode materials: A review. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 34, n. 11, p. 4889–4899, 2009.
- 10 BURKE, A. Ultracapacitors: Why, how, and where is the technology. **Journal of Power Sources**, v. 91, n. 1, p. 37–50, 2000.
- 11 ZARBIN, A. J. G. Química de (Nano)Materiais. **Química Nova**, v. 30, n. 6, p. 1469–1479, 2007.
- 12 SOLDANO, C.; MAHMOOD, A.; et al. Production, properties and potential of graphene. **Carbon**, v. 48, n. 8, p. 2127–2150, 2010.
- 13 PEI, S.; CHENG, H. The reduction of graphene oxide. **Carbon**, v. 50, n. 9, p. 3210–3228, 2012.

- 14 HU, L.; CHOI, J. W.; et al. Highly conductive paper for energy-storage devices. **Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America**, v. 106, n. 51, p. 21490–21494, 2009.
- 15 DENISA, H. J.; PUZIY, A. M.; et al. Highly stable performance of supercapacitors from phosphorus-enriched carbons. **Journal of the American Chemical Society**, v. 131, n. 14, p. 5026–5027, 2009.
- 16 CHOI, H. J.; JUNG, S. M.; et al. Graphene for energy conversion and storage in fuel cells and supercapacitors. **Nano Energy**, v. 1, n. 4, p. 534–551, 2012.
- 17 FONSECA, C. P.; BENEDETTI, J. E.; et al. Poly(3-methyl thiophene)/PVDF composite as an electrode for supercapacitors. **Journal of Power Sources**, v. 158, n. 1, p. 789–794, 2006.
- 18 WANG, H.; HAO, Q.; et al. Graphene oxide doped polyaniline for supercapacitors. **Electrochemistry Communications**, v. 11, n. 6, p. 1158–1161, 2009.
- 19 JIANG, J.; KUCERNAK, A. Electrochemical supercapacitor material based on manganese oxide: Preparation and characterization. **Electrochimica Acta**, v. 47, n. 15, p. 2381–2386, 2002.
- 20 CUI, L.; LI, J.; et al. Preparation and properties of Co₃O₄ nanorods as supercapacitor material. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 39, n. 10, p. 1871–1876, 2009.
- 21 ALVI, F.; RAM, M. K.; et al. Graphene-polyethylenedioxythiophene conducting polymer nanocomposite based supercapacitor. **Electrochimica Acta**, v. 56, n. 25, p. 9406–9412, 2011.
- 22 CHEN, J.; JIA, C.; et al. Novel hybrid nanocomposite based on poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/multiwalled carbon nanotubes/graphene as electrode material for supercapacitor. **Synthetic Metals**, v. 189, p. 69–76, 2014.
- 23 CHEN, Q.; ZABIHI, F.; et al. Improved functionality of PEDOT:PSS thin films via graphene doping, fabricated by ultrasonic substrate vibration-assisted spray coating. **Synthetic Metals**, v. 222, p. 309–317, 2016.
- 24 SALAS, I.M.L.F.; SUDHAKAR, Y.N.; et al. High performance of symmetrical supercapacitor based on multilayer films of graphene oxide/polypyrrole electrodes. **Applied Surface Science**, v. 296, p. 195–203, 2014.
- 25 GEIM, A. K.; NOVOSELOV, K. S. The rise of graphene. **Nat. Mater.**, p. 183–191, 2007.
- 26 COOPER, D. R.; D'ANJOU, B.; et al. Experimental Review of Graphene. **ISRN Condensed Matter Physics**, v. 2012, p. 1–56, 2012.
- 27 YU, G.; XIE, X.; et al. Hybrid nanostructured materials for high-performance electrochemical capacitors. **Nano Energy**, v. 2, n. 2, p. 213–234, 2013.

- 28 LEI, C.; WILSON, P.; et al. Effect of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT) in carbon-based composite electrodes for electrochemical supercapacitors. **Journal of Power Sources**, v. 196, n. 18, p. 7823–7827, 2011.
- 29 RADIC, S.; GEITNER, N. K.; et al. Competitive Binding of Natural Amphiphiles with Graphene Derivatives. **Scientific Reports**, v. 3, n. 1, p. 2273, 2013.
- 30 XU, C.; KANG, F.; et al. Recent progress on manganese dioxide based supercapacitors. **Journal of Materials Research**, v. 25, n. 8, p. 1421–1432, 2010.
- 31 LIU, Y.; WEI, J.; et al. The structure–property relationship of manganese oxides: highly efficient removal of methyl orange from aqueous solution. **J. Mater. Chem. A**, v. 3, n. 37, p. 19000–19010, 2015.
- 32 SHIN, J.; SEO, J. K.; et al. A review on mechanistic understanding of MnO₂ in aqueous electrolyte for electrical energy storage systems. **International Materials Reviews**, v. 0, n. 0, p. 1–32, 2019.
- 33 TANG, X.; LIU, Z. H.; et al. Synthesis and capacitive property of hierarchical hollow manganese oxide nanospheres with large specific surface area. **Journal of Power Sources**, v. 193, n. 2, p. 939–943, 2009.
- 34 LUO, J.; CHENG, L.; et al. LiMn₂O₄ hollow nanosphere electrode material with excellent cycling reversibility and rate capability. **Electrochemistry Communications**, v. 9, n. 6, p. 1404–1409, 2007.
- 35 ZHANG, G.; REN, L.; et al. Graphene-MnO₂ nanocomposite for high-performance asymmetrical electrochemical capacitor. **Materials Research Bulletin**, v. 49, n. 1, p. 577–583, 2014.
- 36 YOUNG, M. J.; HOLDER, A. M.; et al. Charge Storage in Cation Incorporated α -MnO₂. **Chem. Mater.**, v. 27, p. 1172–1180, 2015.
- 37 WEI, H.; WANG, J.; et al. Facile hydrothermal synthesis of one-dimensional nanostructured α -MnO₂ for supercapacitors. **Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures**, v. 83, p. 41–46, 2016.
- 38 CHENG, G.; YU, L.; et al. Controlled synthesis of α -MnO₂ nanowires and their catalytic performance for toluene combustion. **Materials Research Bulletin**, v. 75, p. 17–24, 2016.
- 39 BAN, F.; MAJID, S. Graphene oxide and its electrochemical performance. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 7, p. 4345–4351, 2012.
- 40 LOTA, K.; KHOMENKO, V.; et al. Capacitance properties of poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/carbon nanotubes composites. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 65, n. 2–3, p. 295–301, 2004.
- 41 BÉLANGER, D.; REN, X.; et al. Characterization and Long-Term Performance of Polyaniline-Based Electrochemical Capacitors. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 147, n. 8, p. 2923, 2000.

- 42 RYU, K. S.; KIM, K. M.; et al. Symmetric redox supercapacitor with conducting polyaniline electrodes. **Journal of Power Sources**, v. 103, n. 2, p. 305–309, 2002.
- 43 PARK, J. H.; PARK, O. O. Hybrid electrochemical capacitors based on polyaniline and activated carbon electrodes. **Journal of Power Sources**, v. 111, n. 1, p. 185–190, 2002.
- 44 PRASAD, K. R.; MUNICHANDRAIAH, N. Fabrication and evaluation of 450 F electrochemical redox supercapacitors using inexpensive and high-performance, polyaniline coated, stainless-steel electrodes. **Journal of Power Sources**, v. 112, n. 2, p. 443–451, 2002.
- 45 GUPTA, V.; MIURA, N. High performance electrochemical supercapacitor from electrochemically synthesized nanostructured polyaniline. **Materials Letters**, v. 60, n. 12, p. 1466–1469, 2006.
- 46 GIRIJA, T. C.; SANGARANARAYANAN, M. V. Analysis of polyaniline-based nickel electrodes for electrochemical supercapacitors. **Journal of Power Sources**, v. 156, n. 2, p. 705–711, 2006.
- 47 RYU, K. S.; YOUNGIL, L.; et al. Electrochemical supercapacitor based on polyaniline doped with lithium salt and active carbon electrodes. **Solid State Ionics**, v. 175, n. 1–4, p. 765–768, 2004.
- 48 SIVAKKUMAR, S. R.; KIM, W. J.; et al. Electrochemical performance of polyaniline nanofibres and polyaniline/multi-walled carbon nanotube composite as an electrode material for aqueous redox supercapacitors. **Journal of Power Sources**, v. 171, n. 2, p. 1062–1068, 2007.
- 49 LARGEOT, C.; PORTET, C.; et al. Relation between the ion size and pore size for an electric double-layer capacitor. **Journal of the American Chemical Society**, v. 130, n. 9, p. 2730–2731, 2008.
- 50 ZHENG, H.; KANG, W.; et al. Studies on mechanism of carbon nanotube and manganese oxide nanosheet self-sustained thin film for electrochemical capacitor. **Solid State Ionics**, v. 181, n. 37–38, p. 1690–1696, 2010.
- 51 LEE, S. W.; KIM, J.; et al. Carbon Nanotube/Manganese Oxide Ultrathin Film Electrodes for Electrochemical Capacitors. **American Chemical Society**, v. 4, n. 7, p. 3889–3896, 2010.
- 52 ZHANG, K.; ZHANG, L. L.; et al. Graphene/polyaniline nanofiber composites as supercapacitor electrodes. **Chemistry of Materials**, v. 22, n. 4, p. 1392–1401, 2010.
- 53 ACHARYA, S.; SAHOO, S.; et al. Adsorbed Cr(VI) based activated carbon/polyaniline nanocomposite: A superior electrode material for asymmetric supercapacitor device. **Composites Part B: Engineering**, n. Vi, p. 107913, 2020.

- 54 LV, P.; FENG, Y. Y.; et al. Carbon fabric-aligned carbon nanotube/MnO₂/conducting polymers ternary composite electrodes with high utilization and mass loading of MnO₂ for supercapacitors. **Journal of Power Sources**, v. 220, p. 160–168, 2012.
- 55 PENG, C.; ZHANG, S.; et al. Carbon nanotube and conducting polymer composites for supercapacitors. **Progress in Natural Science**, v. 18, n. 7, p. 777–788, 2008.
- 56 CAI, Y. M.; QIN, Z. Y.; et al. Effect of electrolytes on electrochemical properties of graphene sheet covered with polypyrrole thin layer. **Progress in Natural Science: Materials International**, v. 21, n. 6, p. 460–466, 2011.
- 57 CHEN, S.; ZHU, J.; et al. Graphene Oxide–MnO₂ Nanocomposites for Supercapacitors. **ACS Nano**, v. 4, n. 5, p. 2822–2830, 2010.
- 58 WANG, G.; ZHANG, L.; et al. A review of electrode materials for electrochemical supercapacitors. **Chemical Society Reviews**, v. 41, n. 2, p. 797, 2012.
- 59 ZHANG, L. L.; WEI, T.; et al. Manganese oxide–carbon composite as supercapacitor electrode materials. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 123, n. 1–3, p. 260–267, 2009.
- 60 LEE, C. Y.; TSAI, H. M.; et al. Characteristics and Electrochemical Performance of Supercapacitors with Manganese Oxide–Carbon Nanotube Nanocomposite Electrodes. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 152, n. 4, p. A716, 2005.
- 61 LI, L.; QIN, Z.-Y.; et al. Anchoring alpha-manganese oxide nanocrystallites on multi-walled carbon nanotubes as electrode materials for supercapacitor. **Journal of Nanoparticle Research**, v. 12, n. 7, p. 2349–2353, 2010.
- 62 SHARMA, R. K.; OH, H.-S.; et al. Carbon-supported, nano-structured, manganese oxide composite electrode for electrochemical supercapacitor. **Journal of Power Sources**, v. 173, n. 2, p. 1024–1028, 2007.
- 63 YAN, J.; FAN, Z.; et al. Fast and reversible surface redox reaction of graphene–MnO₂ composites as supercapacitor electrodes. **Carbon**, v. 48, n. 13, p. 3825–3833, 2010.
- 64 LI, T.; WANG, X.; et al. Synthesis of graphene/polyaniline copolymer for solid-state supercapacitor. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 860, p. 113908, 2020.
- 65 LI, J.; XIAO, D.; et al. Bridging of adjacent graphene/polyaniline layers with polyaniline nanofibers for supercapacitor electrode materials. **Electrochimica Acta**, v. 300, p. 193–201, 2019.
- 66 ZHANG, H.; CAO, G.; et al. Tube-covering-tube nanostructured polyaniline/carbon nanotube array composite electrode with high capacitance and superior rate performance as well as good cycling stability. **Electrochemistry Communications**, v. 10, n. 7, p. 1056–1059, 2008.
- 67 ZHANG, M.; ZHENG, H.; et al. Graphene-wrapped MnO₂ achieved by ultrasonic-assisted synthesis applicable for hybrid high-energy supercapacitors. **Vacuum**, v. 176, n. March, p. 109315, 2020.

- 68 NASSER, R.; ZHANG, G.F.; et al. Facile and low-cost synthesis of cobalt-doped MnO₂ decorated with graphene oxide for high performance 2.3 V aqueous asymmetric supercapacitors. **Electrochimica Acta**, v. 345, p. 136198, 2020.
- 69 SUN, Y.; JIAO, L.; et al. Hierarchical architecture of polyaniline nanoneedle arrays on electrochemically exfoliated graphene for supercapacitors and sodium batteries cathode. **Materials and Design**, v. 188, p. 108440, 2020.
- 70 AWATA, R.; SHEHAB, M.; et al. High performance supercapacitor based on camphor sulfonic acid doped polyaniline/multiwall carbon nanotubes nanocomposite. **Electrochimica Acta**, v. 347, p. 136229, 2020.
- 71 DIRICAN, M.; YANILMAZ, M.; et al. Polyaniline/MnO₂/porous carbon nanofiber electrodes for supercapacitors. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 861, p. 113995, 2020.
- 72 CHEN, M.; CHENG, Q.; et al. Alkali cation incorporated MnO₂ cathode and carbon cloth anode for flexible aqueous supercapacitor with high wide-voltage and power density. **Electrochimica Acta**, v. 342, p. 136046, 2020.
- 73 WANG, H.; CUI, L.-F.; et al. Mn₃O₄-graphene hybrid as a high-capacity anode material for lithium ion batteries. **Journal of the American Chemical Society**, v. 132, n. 40, p. 13978–80, 2010.
- 74 FREITAS, P. S. **Síntese da polianilina em escala piloto e seu processamento**. 2000. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Estadual de Campinas. Campinas, 2000.
- 75 LUX, F. Properties of electronically conductive polyaniline: a comparison between well-known literature data and some recent experimental findings. **Polymer**, v. 35, n. 14, p. 2915–2936, 1994.
- 76 DUAN, X.; YANG, J.; et al. Controllable hydrothermal synthesis of manganese dioxide nanostructures: shape evolution, growth mechanism and electrochemical properties. **CrystEngComm**, v. 14, p. 4196, 2012.
- 77 ZHANG, X.; YANG, W.; et al. Synthesis and characterization of α -MnO₂ nanowires: Self-assembly and phase transformation to β -MnO₂ microcrystals. **Journal of Crystal Growth**, v. 310, n. 3, p. 716–722, 2008.
- 78 LEE, J.; JU, J. B.; et al. Todorokite-type MnO₂ as a zinc-ion intercalating material. **Electrochimica Acta**, v. 112, p. 138–143, 2013.
- 79 SILVA, E. C. F. **Espectroscopia de Impedância em Fe₃O₂BO₃ e α -MnO₂ dopado com cobre**. 2016. Dissertação (Mestrado em Física) - Universidade Estadual Paulista. Rio Claro, 2016.
- 80 ZHANG, C.; FENG, C.; et al. K_{0.25}Mn₂O₄ nanofiber microclusters as high power cathode materials for rechargeable lithium batteries. **RSC Advances**, v. 2, n. 4, p. 1643–1649, 2012.
- 81 GAO, T.; FJELLVAG, H.; et al. A comparison study on Raman scattering properties of α - and β -MnO₂. **Analytica Chimica Acta**, v. 648, n. 2, p. 235–239, 2009.

- 82 TOUPIN, M.; BROUSSE, T.; et al. Charge Storage Mechanism of MnO₂ Electrode Used in Aqueous Electrochemical Capacitor. **Chemistry of Materials**, v. 16, n. 16, p. 3184–3190, 2004.
- 83 SIMON, P.; GOGOTSI, Y. Materials for electrochemical capacitors. **Nature Materials**, v. 7, n. 11, p. 845–854, 2008.
- 84 PANG, S. C.; ANDERSON, M. A.; et al. Novel electrode materials for thin-film ultracapacitors: Comparison of electrochemical properties of sol-gel-derived and electrodeposited manganese dioxide. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 147, n. 2, p. 444–450, 2000.
- 85 LEE, H. Y.; GOODENOUGH, J. B. Supercapacitor Behavior with KCl Electrolyte. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 144, n. 1, p. 220–223, 1999.
- 86 POYRAZ, A. S.; HUANG, J.; et al. Tunnel Structured α -MnO₂ with Different Tunnel Cations (H⁺, K⁺, Ag⁺) as Cathode Materials in Rechargeable Lithium Batteries: The Role of Tunnel Cation on Electrochemistry. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 164, n. 9, p. A1983–A1990, 2017.
- 87 SELVAKUMAR, K.; SENTHIL KUMAR, S. M.; et al. Development of shape-engineered α -MnO₂ materials as bi-functional catalysts for oxygen evolution reaction and oxygen reduction reaction in alkaline medium. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 39, n. 36, p. 21024–21036, 2014.
- 88 SANCHES, E. A.; SOARES, J. C.; et al. Structural characterization of Chloride Salt of conducting polyaniline obtained by XRD, SAXD, SAXS and SEM. **Journal of Molecular Structure**, v. 1036, p. 121–126, 2013.
- 89 HAN, M. G.; CHO, S. K.; et al. Preparation and characterization of polyaniline nanoparticles synthesized from DBSA micellar solution. **Synthetic Metals**, v. 126, n. 1, p. 53–60, 2002.
- 90 RAHY, A.; YANG, D. J. Synthesis of highly conductive polyaniline nanofibers. **Materials Letters**, v. 62, n. 28, p. 4311–4314, 2008.
- 91 BANDGAR, D. K.; KHUSPE, G. D.; et al. Facile and novel route for preparation of nanostructured polyaniline (PANI) thin films. **Applied Nanoscience**, v. 4, n. 1, p. 27–36, 2012.
- 92 ZENGİN, H.; SPENCER, H. G.; et al. Studies of solution properties of polyaniline by membrane osmometry. **Synthetic Metals**, v. 157, n. 2–3, p. 147–154, 2007.
- 93 GAZOTTI, W. A.; PAOLI, M. A. De High yield preparation of a soluble polyaniline derivative. **Synthetic Metals**, v. 80, n. 3, p. 263–269, 1996.
- 94 FLORY, P. J. **Principles of Polymer Chemistry**. Ithaca: Cornell University Press, 1953.
- 95 JORIO, A.; SAITO, R.; et al. **Raman Spectroscopy in Graphene Related Systems**. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2011.

- 96 CANÇADO, L. G.; JORIO, A.; et al. Quantifying defects in graphene via Raman spectroscopy at different excitation energies. **Nano Letters**, v. 11, n. 8, p. 3190–3196, 2011.
- 97 MWAKIKUNGA, B. W., HILLIE, K. T. Graphene Synthesis, Catalysis with Transition Metals and Their Interactions by Laser Photolysis. In: **Graphene - Synthesis, Characterization, Properties and Applications**. InTech, 2011,
- 98 GAO, T.; GLERUP, M.; et al. Microstructures and spectroscopic properties of cryptomelane-type manganese dioxide nanofibers. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 112, n. 34, p. 13134–13140, 2008.
- 99 CHENG, S.; YANG, L.; et al. Phase evolution of an alpha MnO₂-based electrode for pseudo-capacitors probed by in operando Raman spectroscopy. **Nano Energy**, v. 9, p. 161–167, 2014.
- 100 CETINKAYA, T.; TOCOGLU, U.; et al. A parametric study on the rapid synthesis of one dimensional (1D) α -MnO₂ nanowires. **Microelectronic Engineering**, v. 126, p. 54–59, 2014.
- 101 WEI, M.; KONISHI, Y.; et al. Synthesis of single-crystal manganese dioxide nanowires by a soft chemical process. **Nanotechnology**, v. 16, n. 2, p. 245–249, 2005.
- 102 YAN, J.; WEI, T.; et al. Preparation of graphene nanosheet/carbon nanotube/polyaniline composite as electrode material for supercapacitors. **Journal of Power Sources**, v. 195, n. 9, p. 3041–3045, 2010.
- 103 WANG, X.; LI, Y. Synthesis and formation mechanism of manganese dioxide nanowires/nanorods. **Chemistry (Weinheim an der Bergstrasse, Germany)**, v. 9, n. 1, p. 300–306, 2003.
- 104 VIJAYALAKSHMI, K.; JEREIL, D. S.; et al. Dependence of pyrolytic temperature on the growth of high quality MnO₂ nanofibers. **Superlattices and Microstructures**, v. 85, p. 789–797, 2015.
- 105 CHAO, D.; CHEN, J.; et al. SEM study of the morphology of high molecular weight polyaniline. **Synthetic Metals**, v. 150, n. 1, p. 47–51, 2005.
- 106 MATTOSO, L. H. C. Polianilinas: Síntese, estrutura e propriedades. **Química Nova**, v. 19, n. 4, p. 388–399, 1996.
- 107 LEE, H. Y.; MANIVANNAN, V.; et al. Electrochemical capacitors with KCl electrolyte. **Comptes Rendus de l'Académie des Sciences - Series IIC - Chemistry**, v. 2, n. 11–13, p. 565–577, 1999.
- 108 CHEN, G. Z. Understanding supercapacitors based on nano-hybrid materials with interfacial conjugation. **Progress in Natural Science: Materials International**, v. 23, n. 3, p. 245–255, 2013.
- 109 BROUSSE, T.; TABERNA, P. L.; et al. Long-term cycling behavior of asymmetric activated carbon/MnO₂ aqueous electrochemical supercapacitor. **Journal of Power Sources**, v. 173, n. 1, p. 633–641, 2007.

- 110 PAN, Y.; MEI, Z.; et al. Facile synthesis of mesoporous MnO₂/C spheres for supercapacitor electrodes. **Chemical Engineering Journal**, v. 242, p. 397–403, 2014.
- 111 KO, J. M.; KIM, K. M. Electrochemical properties of MnO₂/activated carbon nanotube composite as an electrode material for supercapacitor. **Materials Chemistry and Physics**, v. 114, n. 2–3, p. 837–841, 2009.
- 112 KARTHIKA, P.; RAJALAKSHMI, N.; et al. Functionalized Exfoliated Graphene Oxide as Supercapacitor Electrodes. **Soft Nanoscience Letters**, v. 02, n. 04, p. 59–66, 2012.
- 113 ZHAO, X.; SÁNCHEZ, B. M.; et al. The role of nanomaterials in redox-based supercapacitors for next generation energy storage devices. **Nanoscale**, v. 3, n. 3, p. 839–855, 2011.
- 114 ZHANG, S. W.; CHEN, G. Z. Manganese oxide based materials for supercapacitors. **Energy Materials: Materials Science and Engineering for Energy Systems**, v. 3, n. 3, p. 186–200, 2008.
- 115 DEVARAJ, S.; MUNICHANDRAIAH, N. Effect of Crystallographic Structure of MnO₂ on Its Electrochemical Capacitance Properties. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 112, n. 11, p. 4406–4417, 2008.
- 116 LI, L.; SONG, H.; et al. Effect of compounding process on the structure and electrochemical properties of ordered mesoporous carbon/polyaniline composites as electrodes for supercapacitors. **Journal of Power Sources**, v. 187, n. 1, p. 268–274, 2009.
- 117 BHADRA, S.; SINGHA, N.K.; et al. Electrochemical synthesis of polyaniline and its comparison with chemically synthesized polyaniline. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 104, n. 3, p. 1900–1904, 2007.
- 118 DONG, B.; HE, B.-L.; et al. Preparation and electrochemical characterization of polyaniline/multi-walled carbon nanotubes composites for supercapacitor. **Materials Science and Engineering: B**, v. 143, n. 1–3, p. 7–13, 2007.
- 119 MARTINS, M. A. G.; SEQUEIRA, C. A. C. Aspectos relevantes de cronopotenciometria. **Química Nova**, v. 11, n. 4, p. 464–478, 1988.
- 120 GUL, H.; SHAH, A. A.; et al. Study on Direct Synthesis of Energy Efficient Multifunctional Polyaniline–Graphene Oxide Nanocomposite and Its Application in Aqueous Symmetric Supercapacitor Devices. **Nanomaterials**, v. 10, n. 1, p. 118, 2020.
- 121 ZHOU, K.; HE, Y.; et al. A Hydrogel of Ultrathin Pure Polyaniline Nanofibers: Oxidant-Templating Preparation and Supercapacitor Application. **ACS Nano**, v. 12, n. 6, p. 5888–5894, 2018.
- 122 WANG, K.; WU, H.; et al. Integrated energy storage and electrochromic function in one flexible device: an energy storage smart window. **Energy & Environmental Science**, v. 5, n. 8, p. 8384, 2012.

- 123 KUO, S.; WU, N. Investigation of Pseudocapacitive Charge-Storage Reaction of $\text{MnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ Supercapacitors in Aqueous Electrolytes. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 153, n. 7, p. A1317, 2006.
- 124 EFTEKHARI, A. Energy efficiency: a critically important but neglected factor in battery research. **Sustainable Energy & Fuels**, v. 1, n. 10, p. 2053–2060, 2017.
- 125 CARVALHO, L. A.; ANDRADE, A. R.; et al. Electrochemical impedance spectroscopy applied in the study of heterogeneous reactions at dimensionally stable anodes. **Química Nova**, v. 29, n. 4, p. 796–804, 2006.
- 126 SANTOS, A. R. **Análise por impedância eletroquímica “on-line” de conjuntos de eletrodo/membrana (MEA) de células a combustível a membrana polimérica (PEMFC)**. 2007. Tese (Doutor em Ciência de Materiais) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares. São Paulo, 2007.
- 127 Gamry Instruments, Inc. **Basics of Electrochemical Impedance Spectroscopy**. Application Note Rev. 1.0 11/9/2016.
- 128 RIBEIRO, D. V.; SOUZA, C. A. C.; et al. Use of Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) to monitoring the corrosion of reinforced concrete. **Revista IBRACON de Estruturas e Materiais**, v. 8, n. 4, p. 529–546, 2015.
- 129 RANGLES, J. E. B. Kinetics of rapid electrode reactions. **Discussions of the Faraday Society**, v. 1, p. 11, 1947.
- 130 LI, Q.; LIU, J.; et al. Synthesis and electrochemical performance of multi-walled carbon nanotube/polyaniline/ MnO_2 ternary coaxial nanostructures for supercapacitors. **Journal of Power Sources**, v. 196, n. 1, p. 565–572, 2011.
- 131 SIVAKKUMAR, S. R.; KO, J. M.; et al. Performance evaluation of CNT/polypyrrole/ MnO_2 composite electrodes for electrochemical capacitors. **Electrochimica Acta**, v. 52, n. 25, p. 7377–7385, 2007.
- 132 YAN, Y.; CHENG, Q.; et al. Fabrication of polyaniline/mesoporous carbon/ MnO_2 ternary nanocomposites and their enhanced electrochemical performance for supercapacitors. **Electrochimica Acta**, v. 71, p. 27–32, 2012.
- 133 GARCIA, J. R.; FERREIRA, R. T.; SANTOS, F. S.; BISCHOF, A. B. H.; WOHNATH, K. **Processo de obtenção de grafeno através de rota de esfoliação eletroquímica**. Universidade Estadual de Ponta Grossa. BR1020130194786. 31/07/2013.
- 134 RAJKUMAR, M.; HSU, C. T.; et al. Advanced materials for aqueous supercapacitors in the asymmetric design. **Progress in Natural Science: Materials International**, v. 25, n. 6, p. 527–544, 2015.
- 135 BÉLANGER, D.; BROUSSE, T.; et al. Manganese Oxides: Battery Materials Make the Leap to Electrochemical Capacitors. **Electrochemical Society Interface**, v. 17, p. 49–52, 2008.

- 136 GHODBANE, O.; ATAHERIAN, F.; et al. In situ crystallographic investigations of charge storage mechanisms in MnO₂-based electrochemical capacitors. **Journal of Power Sources**, v. 206, n. 2012, p. 454–462, 2012.
- 137 BROUSSE, T.; TOUPIN, M.; et al. Crystalline MnO₂ as Possible Alternatives to Amorphous Compounds in Electrochemical Supercapacitors. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 153, n. 12, p. A2171, 2006.
- 138 JEONG, Y. U.; MANTHIRAM, A. Nanocrystalline Manganese Oxides for Electrochemical Capacitors with Neutral Electrolytes. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 149, n. 11, p. A1419, 2002.
- 139 ZHAI, D.; LI, B.; et al. A study on charge storage mechanism of α -MnO₂ by occupying tunnels with metal cations (Ba²⁺, K⁺). **Journal of Power Sources**, v. 196, n. 18, p. 7860–7867, 2011.
- 140 IAMPRASERTKUN, P.; TANGGARNJANAVALUKUL, C.; et al. Insight into charge storage mechanisms of layered MnO₂ nanosheets for supercapacitor electrodes: In situ electrochemical X-ray absorption spectroscopy. **Electrochimica Acta**, v. 249, p. 26–32, 2017.
- 141 CONWAY, B.E. **Electrochemical Supercapacitors Scientific Fundamentals and Technological Applications**. New York: Kluwer Academic / Plenum Publishers, 1999.
- 142 GU, D.; DING, C.; et al. Behavior of electrical charge storage/release in polyaniline electrodes of symmetric supercapacitor. **Electrochimica Acta**, v. 245, p. 146–155, 2017.
- 143 WANG, H.; LIN, J.; et al. Polyaniline (PANi) based electrode materials for energy storage and conversion. **Journal of Science: Advanced Materials and Devices**, v. 1, n. 3, p. 225–255, 2016.
- 144 LOTA, G.; FIC, K.; et al. Carbon nanotubes and their composites in electrochemical applications. **Energy and Environmental Science**, v. 4, n. 5, p. 1592–1605, 2011.
- 145 SNOOK, G. A.; KAO, P.; et al. Conducting-polymer-based supercapacitor devices and electrodes. **Journal of Power Sources**, v. 196, n. 1, p. 1–12, 2011.
- 146 SHI, Y.; PENG, L.; et al. Nanostructured conductive polymers for advanced energy storage. **Chemical Society Reviews**, v. 44, n. 19, p. 6684–6696, 2015.
- 147 WANG, D. W.; LI, F.; et al. Fabrication of graphene/polyaniline composite paper via in situ anodic electropolymerization for high-performance flexible electrode. **ACS Nano**, v. 3, n. 7, p. 1745–1752, 2009.
- 148 CHEN, S.; ZHU, J.; et al. Graphene Oxide–MnO₂ Nanocomposites for Supercapacitors. **ACS Nano**, v. 4, n. 5, p. 2822–2830, 2010.
- 149 MONDAL, A. K.; WANG, B.; et al. Graphene/MnO₂ hybrid nanosheets as high performance electrode materials for supercapacitors. **Materials Chemistry and Physics**, v. 143, n. 2, p. 740–746, 2014.

- 150 NG, K. C.; ZHANG, S.; et al. Individual and Bipolarly Stacked Asymmetrical Aqueous Supercapacitors of CNTs/SnO₂ and CNTs/MnO₂ Nanocomposites. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 156, n. 11, p. A846, 2009.
- 151 MA, S. B.; NAM, K. W.; et al. Electrochemical properties of manganese oxide coated onto carbon nanotubes for energy-storage applications. **Journal of Power Sources**, v. 178, n. 1, p. 483–489, 2008.
- 152 ZHANG, W. D.; XU, B.; et al. Functional hybrid materials based on carbon nanotubes and metal oxides. **Journal of Materials Chemistry**, v. 20, p. 6383–6391, 2010.
- 153 WANG, C.; LI, F.; et al. Facile synthesis of nanographene sheet hybrid α -MnO₂ nanotube and nanoparticle as high performance electrode materials for supercapacitor. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 634, p. 12–18, 2015.
- 154 SU, X.; YU, L.; et al. High-performance α -MnO₂ nanowire electrode for supercapacitors. **Applied Energy**, v. 153, p. 94–100, 2015.
- 155 GUL, H.; SHAH, A.-H. A.; et al. Study on Direct Synthesis of Energy Efficient Multifunctional Polyaniline–Graphene Oxide Nanocomposite and Its Application in Aqueous Symmetric Supercapacitor Devices. **Nanomaterials**, v. 10, n. 1, p. 118, 2020.
- 156 EZEIGWE, E. R.; Tan, M. T. T.; et al. Solvothermal synthesis of graphene–MnO₂ nanocomposites and their electrochemical behavior. **Ceramics International**, v. 41, n. 9, p. 11418–11427, 2015.
- 157 CHEN, Y. S.; HU, C. C.; et al. Capacitive and textural characteristics of manganese oxide prepared by anodic deposition: Effects of manganese precursors and oxide thickness. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 8, n. 7, p. 467–473, 2004.
- 158 TOUPIN, M.; BROUSSE, T.; et al. Influence of microstructure on the charge storage properties of chemically synthesized manganese dioxide. **Chemistry of Materials**, v. 14, n. 9, p. 3946–3952, 2002.
- 159 ATHOUËL, L.; MOSER, F.; et al. Variation of the MnO₂ Birnessite Structure upon Charge/Discharge in an Electrochemical Supercapacitor Electrode in Aqueous Na₂SO₄ Electrolyte. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 112, n. 18, p. 7270–7277, 2008.
- 160 NAM, K.-W.; KIM, K.-B. Manganese Oxide Film Electrodes Prepared by Electrostatic Spray Deposition for Electrochemical Capacitors. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 153, n. 1, p. A81, 2006.
- 161 WEI, J.; NAGARAJAN, N.; et al. Manganese oxide films for electrochemical supercapacitors. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 186, n. 1–3, p. 356–361, 2007.
- 162 DEVARAJ, S.; MUNICHANDRAIAH, N. High capacitance of electrodeposited MnO₂ by the effect of a surface-active agent. **Electrochemical and Solid-State Letters**, v. 8, n. 7, p. 7–11, 2005.

- 163 DEVARAJ, S.; MUNICHANDRAIAH, N. The Effect of Nonionic Surfactant Triton X-100 during Electrochemical Deposition of MnO₂ on Its Capacitance Properties. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 154, n. 10, p. A901, 2007.
- 164 WU, M. S.; CHIANG, P. C. J. Fabrication of nanostructured manganese oxide electrodes for electrochemical capacitors. **Electrochemical and Solid-State Letters**, v. 7, n. 6, p. 123–126, 2004.
- 165 BROUGHTON, J. N.; BRETT, M. J. Variations in MnO₂ electrodeposition for electrochemical capacitors. **Electrochimica Acta**, v. 50, n. 24, p. 4814–4819, 2005.
- 166 SU, C.; LU, A.; et al. High-Quality Thin Graphene Films from Fast Electrochemical Exfoliation. **ACS Nano**, v. 5, n. 3, p. 2332–2339, 2011.
- 167 PARVEZ, K.; LI, R.; et al. Electrochemically Exfoliated Graphene as Solution-Processable, Highly Conductive Electrodes for Organic Electronics. **ACS Nano**, v. 7, n. 4, p. 3598–3606, 2013.
- 168 PARVEZ, K.; WU, Z.-S.; et al. Exfoliation of Graphite into Graphene in Aqueous Solutions of Inorganic Salts. **Journal of the American Chemical Society**, v. 136, n. 16, p. 6083–6091, 2014.
- 169 SENFTLE, F. E.; GRANT, J. R.; et al. Low-voltage DC/AC electrolysis of water using porous graphite electrodes. **Electrochimica Acta**, v. 55, n. 18, p. 5148–5153, 2010.
- 170 ROSSMEISL, J.; LOGADOTTIR, A.; et al. Electrolysis of water on (oxidized) metal surfaces. **Chemical Physics**, v. 319, n. 1–3, p. 178–184, 2005.
- 171 FERREIRA, R. T. **Investigação do processo de esfoliação eletroquímica para formação do óxido de grafeno**. 2016. Dissertação (Mestrado em Química Aplicada) - Universidade Estadual de Ponta Grossa. Ponta Grossa. 2020.
- 172 LIU, J.; POH, C. K.; et al. Improved synthesis of graphene flakes from the multiple electrochemical exfoliation of graphite rod. **Nano Energy**, v. 2, n. 3, p. 377–386, 2013.
- 173 SHINDE, P. A.; LOKHANDE, V. C.; et al. Facile synthesis of hierarchical mesoporous weirs-like morphological MnO₂ thin films on carbon cloth for high performance supercapacitor application. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 498, p. 202–209, 2017.
- 174 CHODANKAR, N. R.; JI, S. H.; et al. Low-cost superior symmetric solid-state supercapacitors based on MWCNTs/MnO₂ nanocomposite thin film. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 80, p. 503–510, 2017.
- 175 JADHAV, P. R.; SURYAWANSHI, M. P.; et al. Design and electro-synthesis of 3-D nanofibers of MnO₂ thin films and their application in high performance supercapacitor. **Electrochimica Acta**, v. 176, p. 523–532, 2015.
- 176 ROBERTS, A. J.; NAMOR, A. F. D.; et al. Low temperature water based electrolytes for MnO₂/carbon supercapacitors. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 15, n. 10, p. 3518–3526, 2013.

- 177 BELLO, A.; BARZEGAR, F.; et al. Symmetric supercapacitors based on porous 3D interconnected carbon framework. **Electrochimica Acta**, v. 151, p. 386–392, 2015.
- 178 BARZEGAR, F.; MOMODU, D. Y.; et al. Investigation of different aqueous electrolytes on the electrochemical performance of activated carbon-based supercapacitors. **RSC Advances**, v. 5, n. 130, p. 107482–107487, 2015.
- 179 RUFFORD, T. E.; HULICOVA-JURCAKOVA, D.; et al. Double-layer capacitance of waste coffee ground activated carbons in an organic electrolyte. **Electrochemistry Communications**, v. 11, n. 5, p. 974–977, 2009.
- 180 ENDO, M.; MAEDA, T.; et al. Capacitance and Pore-Size Distribution in Aqueous and Nonaqueous Electrolytes Using Various Activated Carbon Electrodes. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 148, n. 8, p. A910, 2001.
- 181 ZHANG, X.; WANG, X.; et al. Effect of aqueous electrolytes on the electrochemical behaviors of supercapacitors based on hierarchically porous carbons. **Journal of Power Sources**, v. 216, p. 290–296, 2012.
- 182 REDDY, R. N.; REDDY, R. G. Sol-gel MnO₂ as an electrode material for electrochemical capacitors. **Journal of Power Sources**, v. 124, n. 1, p. 330–337, 2003.
- 183 PLIMPTON, S. Fast Parallel Algorithms for Short-Range Molecular Dynamics. **Journal of Computational Physics**, v. 117, n. 1, p. 1–19, 1995.
- 184 ALEJANDRE, J.; CHAPELA, G. A.; et al. The short range anion-H interaction is the driving force for crystal formation of ions in water. **The Journal of Chemical Physics**, v. 130, n. 17, p. 174505, 2009.
- 185 PETHES, I. A comparison of classical interatomic potentials applied to highly concentrated aqueous lithium chloride solutions. **Journal of Molecular Liquids**, v. 242, p. 845–858, 2017.
- 186 PORTEHAULT, D.; CASSAIGNON, S.; et al. Morphology control of cryptomelane type MnO₂ nanowires by soft chemistry growth mechanisms in aqueous medium. **Chemistry of Materials**, v. 19, n. 22, p. 5410–5417, 2007.
- 187 JANG, S. S.; SHIANG-TAI, L.; et al. Molecular dynamics study of a surfactant-mediated decane-water interface: Effect of molecular architecture of alkyl benzene sulfonate. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 108, n. 32, p. 12130–12140.
- 188 THOMPSON, A. P.; PLIMPTON, S. J.; et al. General formulation of pressure and stress tensor for arbitrary many-body interaction potentials under periodic boundary conditions. **The Journal of Chemical Physics**, v. 131, n. 15, p. 154107, 2009.
- 189 HOCKNEY, R. W.; Eastwood, J. W. **Computer simulation using particles**. New York: IOP Publishing Ltd., 1989.
- 190 ALLEN, M. P.; TILDESLEY, D. J. **Computer Simulation of Liquids**. New York: Oxford University Press, 1987.

- 191 JEONG, Y. U.; MANTHIRAM, A. Nanocrystalline Manganese Oxides for Electrochemical Capacitors with Neutral Electrolytes. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 149, n. 11, p. A1419, 2002.
- 192 ATKINS, P.; PAULA, J. D. E. **Physical Chemistry**. 8. ed. New York; Oxford Press, 2006.
- 193 LARA, L. S. **Estudo de nanopartículas em interfaces fluido/fluido via dinâmica molecular: Aplicações às tecnologias do petróleo**. 2013. Tese (Doutorado em Física) - Universidade Federal do ABC. Santo André. 2013.