



Universidade Federal do Triângulo Mineiro

Programa de Pós-Graduação Multicêntrico em Química

Danilo Alves Oliveira

Filmes nanoestruturados contendo grafeno e óxidos  
metálicos para estudo em dispositivos supercapacitores

Uberaba

2021

Danilo Alves Oliveira

Filmes nanoestruturados contendo grafeno e óxidos metálicos para estudo em dispositivos supercapacitores

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação Multicêntrico em Química, da Universidade Federal do Triângulo Mineiro, como requisito parcial para obtenção do título de doutor em química. Orientador: Prof. Dr. José Roberto Siqueira Junior

Uberaba

2021

**Catálogo na fonte: Biblioteca da Universidade Federal do  
Triângulo Mineiro**

O46f Oliveira, Danilo Alves  
Filmes nanoestruturados contendo grafeno e óxidos metálicos para estudo  
em dispositivos supercapacitores / Danilo Alves Oliveira. -- 2021.  
95 f. : il., graf., tab.

Tese (Doutorado Multicêntrico em Química de Minas Gerais) --  
Universidade Federal do Triângulo Mineiro, Uberaba, MG, 2021  
Orientador: Prof. Dr. José Roberto Siqueira Junior

1. Capacitadores. 2. Energia – Armazenamento. 3. Materiais nanoestruturados. 4. Carbono. I. Siqueira Junior, José Roberto. II. Universidade Federal do Triângulo Mineiro. III. Título.

CDU 621.319.4:620.3

DANILO ALVES OLIVEIRA

Filmes nanoestruturados contendo grafeno e óxidos metálicos para estudos em dispositivos supercapacitores

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação Multicêntrico em Química, da Universidade Federal do Triângulo Mineiro, como requisito parcial para obtenção do título de Doutor em Química.

23 de fevereiro de 2021.

Banca examinadora:

---

Prof. Dr. José Roberto Siqueira Junior - Orientador

Universidade Federal do Triângulo Mineiro - Campus Uberaba

---

Prof. Dr. Luciano Caseli

Universidade Federal de São Paulo - Campus Diadema

---

Prof. Dr. Luís Antônio da Silva

Universidade Federal do Triângulo Mineiro - Campus Uberaba

---

Prof. Dr. Luiz Henrique da Silva Gasparotto

Universidade Federal do Rio Grande do Norte - Campus Natal

---

Prof. Dr. Marcelo Ornaghi Orlandi

Universidade Estadual Paulista - Campus Araraquara

## AGRADECIMENTOS

Muitas pessoas foram importantes para que este trabalho fosse concluído. Primeiramente, meu muito obrigado aos meus pais por terem me impulsionado até aqui. Sempre trabalharam muito para que eu pudesse estudar, mas infelizmente quem recebe o título de doutor, pelo menos no papel, sou só eu.

Aos meus amigos de laboratório Edmilson, Paulo, Rayla e Taynara, pois foi com eles que minha jornada de trabalho no doutorado se iniciou. O ambiente de trabalho no laboratório sempre foi agradável, e sem a ajuda para que eu pudesse aprender as técnicas e usar os equipamentos, tudo teria sido muito mais trabalhoso.

Alguns alemães não poderiam deixar de figurar por aqui. Um dos principais, Stefan Beging, será sempre lembrado pelo ser humano que é, e por ter me ajudado em praticamente tudo durante minha estadia na Alemanha. Ao professor Michael Schöning por ter sido muito atencioso e sempre fazendo de tudo para que eu me sentisse em casa. Em diversas ocasiões me senti lisonjeado pelo tamanho carinho que demonstrou para comigo.

Agradeço também aos professores de graduação e da pós pelos ensinamentos, trocas de ideias e conselhos. O mais justo seria que eu citasse um por um, mas para não prolongar muito, vou destacar os que estiveram comigo por mais tempo durante minha carreira acadêmica. Ao professor Luís Antônio pelo tempo no Programa de Educação Tutorial (PET-química) e por ser uma pessoa que muito inspira. Ao meu orientador Junior, meus sinceros agradecimentos. Topou o desafio de me orientar mesmo eu não tendo experiência na área, e foi peça chave no desenvolvimento e conclusão deste trabalho. Eu precisaria de bastante espaço para poder agradecer de maneira correta, citando motivo por motivo toda minha gratidão.

Por último, e não menos importante, agradeço a Deus por ter me dado forças para seguir, e por ter colocado anjos no meu caminho para que eu continuasse a minha jornada.

“O Senhor não vê como o homem: o homem vê a aparência, mas o Senhor vê o coração”

1 Samuel 16:7

## RESUMO

Pesquisas envolvendo novos nanocompósitos são essenciais para alcançar supercapacitores com desempenho aprimorado para armazenamento de energia. Materiais de carbono e óxidos metálicos foram empregados em conjunto para alcançar supercapacitores com propriedades melhoradas. Neste trabalho são apresentadas abordagens para aplicação de filmes nanoestruturados utilizando a técnica Layer-by-Layer (LbL) contendo nanoestruturas de óxidos metálicos como MnO<sub>2</sub>, ZnO e PdO, incorporadas em folhas de óxido de grafeno reduzido (rGO) e dispostas com polialilamina hidrocloreada (PAH) em um substrato de ITO (Óxido de índio e estanho) para estudo em supercapacitores. Espectroscopia na região do ultravioleta visível (UV-VIS) indicam o crescimento dos filmes, enquanto imagens de microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo (FEG-SEM), confirmam a incorporação de nanoestruturas dos óxidos metálicos por entre as camadas de rGO e na superfície, enquanto medições de voltametria cíclica (CV) e de carga e descarga galvanostática revelam as propriedades eletrocapacitivas dos filmes. Os maiores valores de capacitância obtidos foram de 112 mF/cm<sup>2</sup> e 460 F/g, 19 mF/cm<sup>2</sup> e 137 F/g, 26 mF/cm<sup>2</sup> e 1650 F/g, 3,4 mF/cm<sup>2</sup> e 50 F/g, para os sistemas de arquitetura PAH/rGO-MnO<sub>2</sub>, PAH/rGO-ZnO, PAH/rGO-MnO<sub>2</sub>-ZnO e PAH/rGO-PdO, respectivamente, em uma corrente de 4,85x10<sup>-6</sup> A e 1 mV/s. Todos apresentaram alto desempenho de retenção capacitiva com perdas menores que 1% durante 10.000 ciclos de carga e descarga. Estes resultados demonstram que os filmes investigados possuem propriedades favoráveis para serem explorados em sistemas nanoestruturados de armazenamento de energia.

Palavras-chaves: Supercapacitores. Armazenamento de Energia. Filmes Nanoestruturados. Grafeno. Óxidos Metálicos.

## ABSTRACT

Research involving new nanocomposites is essential to reach supercapacitors with improved performance for energy storage. Carbon materials and metal oxides were used together to achieve supercapacitors with improved properties. In this work, approaches are presented for the application of nanostructured films using the Layer-by-Layer (LbL) technique containing metal oxide nanostructures such as MnO<sub>2</sub>, ZnO and PdO, incorporated in reduced graphene oxide (rGO) sheets and arranged with polyalylamine hydrochloride (PAH) on an ITO (Indium tin oxide) substrate for study in supercapacitors. Spectroscopy in the ultraviolet visible (UV-VIS) region indicates the growth of the films, while field emission gun scanning electron microscopy (FEG-SEM) images confirm the incorporation of metal oxide nanostructures between the rGO layers and on the surface, while cyclic voltammetry (CV) measurements and galvanostatic charge discharge reveal the electrocapacitive properties of films. The highest values of capacitance obtained were 112 mF/cm<sup>2</sup> and 460 F/g, 19 mF/cm<sup>2</sup> and 137 F/g, 26 mF/cm<sup>2</sup> and 1650 F/g, 3.4 mF/cm<sup>2</sup> and 50 F/g, for PAH/rGO-MnO<sub>2</sub>, PAH/rGO-ZnO, PAH/rGO-MnO<sub>2</sub>-ZnO and PAH/rGO-PdO architecture systems, respectively, at a current of 4.85x10<sup>-6</sup> A and 1 mV/s. All systems showed high performance of capacitive retention with losses less than 1% during 10,000 cycles of charge and discharge. These results demonstrate that the investigated films have favorable properties to be exploited in nanostructured energy storage systems.

Keywords: Supercapacitors. Energy Storage. Nanostructured films. Graphene. Metal Oxides.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Gráfico de Ragone de potência específica versus energia específica para alguns dispositivos eletroquímicos de armazenamento de energia .....	15
Figura 2 - Diagrama dos tipos de supercapacitores .....	16
Figura 3 - Estado carregado e descarregado de um EDLC .....	17
Figura 4 - Diferença nos mecanismos de armazenamento de energia por dupla camada elétrica (esquerda) e um baseado em pseudocapacitância (direita) .....	18
Figura 5 - Estrutura do óxido de grafeno (a) e do óxido de grafeno reduzido (b) .....	20
Figura 6 - Esquema da fabricação de filme através da técnica LbL .....	25
Figura 7 - Imagem do espectrofotômetro utilizado nas medidas espectroscópicas na região do UV-VIS .....	31
Figura 8 - Imagem do potenciostato/galvanostato utilizado nas caracterizações eletroquímicas .....	32
Figura 9 - QCM utilizada na estimativa das massas dos filmes .....	33
Figura 10 - (a) Espectros de FTIR da formação de $MnO_2$ a partir dos reagentes $KMnO_4$ e $MnSO_4$ . (b) Picos de DRX para uma estrutura típica de $MnO_2$ .....	34
Figura 11 - (a) Imagens FEG-SEM do $MnO_2$ sintetizado, e a ampliação de uma pequena área com detalhes da estrutura. (b) Espectro elementar de EDS da amostra ..	35
Figura 12 - (a) Espectros UV-VIS de filmes LbL PAH/rGO- $MnO_2$ com diferentes números de bicamadas; e (b) Correlação linear entre absorvância em 390 nm e o número de bicamadas .....	36
Figura 13 - Imagens topográficas FEG-SEM de (a) filme LbL PAH/rGO de 20 bicamadas e (b) filme LbL PAH/rGO- $MnO_2$ de 20 bicamadas, seguidas por suas respectivas imagens de seção transversal ampliada da região indicada (quadrado tracejado vermelho) .....	37
Figura 14 - (a) CVs de filmes LbL PAH/rGO- $MnO_2$ com número diferente de bicamadas a 50 mV/s. (b) Correlação entre o número de bicamadas e a densidade de corrente dos filmes a 0,35 V. (c) CVs para um Filme LbL de 20 bicamadas em diferentes velocidades de varredura e (d) a relação entre a velocidade de varredura e a densidade de corrente em 0,35 V para um filme LbL de 20 bicamadas .....	40

Figura 15 - Relação da capacitância por área com (a) velocidade de varredura, (b) número de bicamadas a 50 mV/s e (c) estabilidade de ciclos para o filme LbL PAH/rGO-MnO <sub>2</sub> . <i>Inset</i> : 10000 CVs a 100 mV/s para um filme LbL de 20 bicamadas	42
Figura 16 - Curvas de carga e descarga galvanostática para filmes LbL PAH/rGO-MnO <sub>2</sub> com diferente número de bicamadas na corrente de $4,85 \times 10^{-6}$ A. <i>Inset</i> : Zoom da região que mostra curvas curtas de tempo de descarga de carga de filmes LbL com 1, 3 e 5 bicamadas	43
Figura 17 - Imagens FEG-SEM de ZnO (a) e (b) tetrapé, (c) e (d) estrela	46
Figura 18 - Espectros UV-VIS dos filmes LbL de PAH/rGO-ZnO (a) tetrapé e (c) estrela com diferentes números de bicamadas (de 1 a 20), e (b) e (d) sua respectiva correlação linear entre absorvância em 600 nm e o número de bicamadas	47
Figura 19 - Imagens FEG-SEM da superfície dos filmes LbL de 20 bicamadas PAH/rGO-ZnO (a) tetrapé e (c) estrela, seguidas por suas respectivas imagens na posição transversal do filme (b) e (d), ampliada da região indicada (quadrado tracejado em vermelho)	49
Figura 20 - CVs dos filmes LbL PAH/rGO-ZnO (a) tetrapé e (c) estrela com diferentes números de bicamadas a 1 mV/s e (b) e (d) suas respectivas correlações entre o número de bicamadas e a densidade de corrente em 0,35 V para os filmes de 20 bicamadas	50
Figura 21 - CVs dos filmes LbL PAH/rGO-ZnO (a) tetrapé e (c) estrela de 20 bicamadas em diferentes velocidades, com as respectivas relações entre a corrente e a velocidade de varredura (b) e (d)	51
Figura 22 - Relação entre a capacitância específica e (a e b) a velocidade de varredura dos filmes LbL PAH/rGO-ZnO, número de bicamadas em 1 mV/s (c) e (d) e relação entre a capacitância e número de ciclos a 100 mV/s, (e) e (f) estabilidade de ciclos para os filmes LbL PAH/rGO-ZnO para ZnO tetrapé e estrela, respectivamente. <i>Inset</i> : 10000 CVs a 100 mV/s para um filme LbL de 20 bicamadas	53
Figura 23 - Carga e descarga galvanostática dos filmes LbL PAH/rGO-ZnO contendo 1,3,5, 10 e 20 bicamadas para os sistemas contendo (a) tetrapés e (b) estrelas, em uma corrente de $4,85 \times 10^{-6}$ A	55
Figura 24 - Espectro na região do UV-VIS dos filmes LbL de PAH/rGO-MnO <sub>2</sub> -ZnO sistemas (a) I, (c) II e (e) III, com suas respectivas relações entre o número de bicamadas e absorvância no comprimento de onda de 400 nm (b), (d) e (f)	59

Figura 25 - Imagens de FEG-SEM dos filmes automontados PAH/rGO-MnO <sub>2</sub> -ZnO. Imagens superficiais dos sistemas (a) I, (c) II e (e) III e as respectivas imagens transversais (b) I, (d) II e (f) III .....	61
Figura 26 - CVs dos filmes LbL PAH/rGO-MnO <sub>2</sub> -ZnO para os sistemas (a) I, (b) II e (c) III, com diferentes números de bicamadas. Velocidade de varredura: 1 mV/s .....	62
Figura 27 - Número de bicamadas dos filmes PAH/rGO-MnO <sub>2</sub> -ZnO em função da densidade de corrente (a), (c) e (e) e em função da capacitância específica (b), (d) e (f). Velocidade de varredura: 1 mV/s .....	63
Figura 28 - CVs dos filmes LbL PAH/rGO-MnO <sub>2</sub> -ZnO sistemas (a) I, (b), II e (c) III com 20 bicamadas em diferentes velocidades de varredura .....	64
Figura 29 - (a) Relação entre a capacitância e a velocidade de varredura dos filmes LbL PAH/rGO-MnO <sub>2</sub> -ZnO dos sistemas (a) I, (c) II e (e) III de 20 bicamadas e, relação entre a capacitância com o número de ciclos em uma velocidade de 100 mV/s (b, d e f, respectivamente). <i>Inset</i> : 10000 voltamogramas cíclicos a 100 mV/s do filme LbL de 20 bicamadas .....	66
Figura 30 - Curvas de carga e descarga galvanostática dos filmes LbL PAH/rGO-MnO <sub>2</sub> -ZnO contendo 20 bicamadas para os sistemas I, II e III, em uma corrente de 4,85x10 <sup>-6</sup> A .....	67
Figura 31 - (a) Imagem de FEG-SEM com a respectiva ampliação na região tracejada e (b) análise EDS do produto obtido de PdO .....	69
Figura 32 - (a) Espectros na região do UV-VIS de filmes LbL PAH/rGO-PdO e (b) absorbância a 380 nm <i>versus</i> número de bicamadas .....	70
Figura 33 - Imagens de FEG-SEM dos filmes PAH/rGO e PAH/rGO-PdO: (a) e (c) da superfície e (b) e (d) da posição transversal, respectivamente .....	71
Figura 34 - (a) CVs dos filmes LbL PAH/rGO-PdO com diferente número de bicamadas a 10 mV/s, (b) número de bicamadas em função da corrente medida em 0,35 V, (c) CVs do filme LbL de 20 bicamadas em diferentes velocidades de varredura, e (d) densidade de corrente em função da velocidade de varredura .....	72
Figura 35 - Capacitância em função da velocidade de varredura (a), capacitância em função do número de bicamadas a 1 mV/s (b), e capacitância em função do número de ciclos para o filme com 20 bicamadas (c) para composição PAH/rGO-PdO. <i>Inset</i> : 10000 voltamogramas cíclicos a 100 mV/s do filme LbL de 20 bicamadas .....	74

Figura 36 - Curvas de carga e descarga para filmes LbL PAH/rGO-PdO com diferente número de bicamadas em uma corrente de  $4,85 \times 10^{-6}$  A ..... 75

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Dados comparativos das propriedades eletroquímicas e condições experimentais para supercapacitores baseados em grafeno/MnO <sub>2</sub> .....	44
Tabela 2 - Dados comparativos das propriedades eletroquímicas e condições experimentais para supercapacitores baseados em grafeno/ZnO .....	56
Tabela 3 - Resultados comparativos dos sistemas envolvendo PAH, rGO, MnO <sub>2</sub> e ZnO .....	68

## LISTA DE ABREVIATURAS

EDLC - Capacitores de dupla camada elétrica

EDS - Espectroscopia de energia dispersiva

eV - Elétron Volt

FEG-SEM - Microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo

FTIR - Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier

GO - Óxido de grafeno

ITO - Óxido de estanho e índio

JCPDS - Joint Committee on Powder Diffraction Standards

LbL - Layer-by-Layer

PAH - Poli(alilamina) hidroclorada

rGO - Óxido de grafeno reduzido

UV-VIS - Ultravioleta-visível

## SUMÁRIO

<b>CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO</b> .....	14
1.1 SUPERCAPACITORES .....	14
1.2 ÓXIDO DE GRAFENO REDUZIDO (rGO) .....	19
1.3 ÓXIDO DE MANGANÊS (MnO <sub>2</sub> ) .....	21
1.4 ÓXIDO DE ZINCO (ZnO) .....	22
1.5 ÓXIDO DE PALÁDIO (PdO) .....	23
1.6 LAYER-BY-LAYER (LbL) .....	24
<b>CAPÍTULO 2 - OBJETIVOS</b> .....	26
2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	26
<b>CAPÍTULO 3 - MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	27
3.1 SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS DE MnO <sub>2</sub> .....	27
<b>3.1.1 Materiais e reagentes</b> .....	27
<b>3.1.2 Parte experimental</b> .....	27
3.2 SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS DE ZnO .....	27
<b>3.2.1 Materiais e reagentes</b> .....	27
<b>3.2.2 Parte experimental</b> .....	28
3.3 SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS DE PdO.....	28
<b>3.3.1 Materiais e reagentes</b> .....	28
<b>3.3.2 Parte experimental</b> .....	29
3.4 FABRICAÇÃO DOS FILMES AUTOMONTADOS .....	29
<b>3.4.1 Filmes contendo apenas um óxido metálico</b> .....	29
<b>3.4.2 Filmes PAH/rGO-MnO<sub>2</sub>-ZnO</b> .....	30
3.5 CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES .....	30
3.6 CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA .....	31
<b>CAPÍTULO 4 - FILMES AUTOMONTADOS DE PAH/rGO-MnO<sub>2</sub></b> .....	34
4.1 CARACTERIZAÇÃO DAS NANOESTRUTURAS DE MnO <sub>2</sub> .....	34
4.2 CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES LbL PAH/rGO-MnO <sub>2</sub> .....	35
4.3 PROPRIEDADES ELETROQUÍMICAS DOS FILMES LbL PAH/rGO-MnO <sub>2</sub> ....	38
<b>CAPÍTULO 5 - FILMES AUTOMONTADOS DE PAH/rGO-ZnO</b> .....	46
5.1 CARACTERIZAÇÃO DAS NANOESTRUTURAS DE ZnO .....	46
5.2 CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES LbL PAH/rGO-ZnO .....	47

5.3 PROPRIEDADES ELETROQUÍMICAS DOS FILMES LbL PAH/rGO-ZnO .....	50
<b>CAPÍTULO 6 - FILMES AUTOMONTADOS DE PAH/rGO-MnO<sub>2</sub>-ZnO .....</b>	<b>58</b>
6.1 CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES LbL PAH/rGO-MnO <sub>2</sub> -ZnO .....	58
6.2 PROPRIEDADES ELETROQUÍMICAS DOS FILMES LbL PAH/rGO-MnO <sub>2</sub> -ZnO .....	61
<b>CAPÍTULO 7 - FILMES AUTOMONTADOS DE PAH/rGO-PdO .....</b>	<b>69</b>
7.1 CARACTERIZAÇÃO DAS NANOESTRUTURAS DE PdO .....	69
7.2 CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES LbL PAH/rGO-PdO.....	70
<b>CAPÍTULO 8 - CONCLUSÕES .....</b>	<b>76</b>
<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>78</b>
<b>APÊNDICE A - PUBLICAÇÕES NO PERÍODO DO DOUTORADO .....</b>	<b>96</b>

# CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO

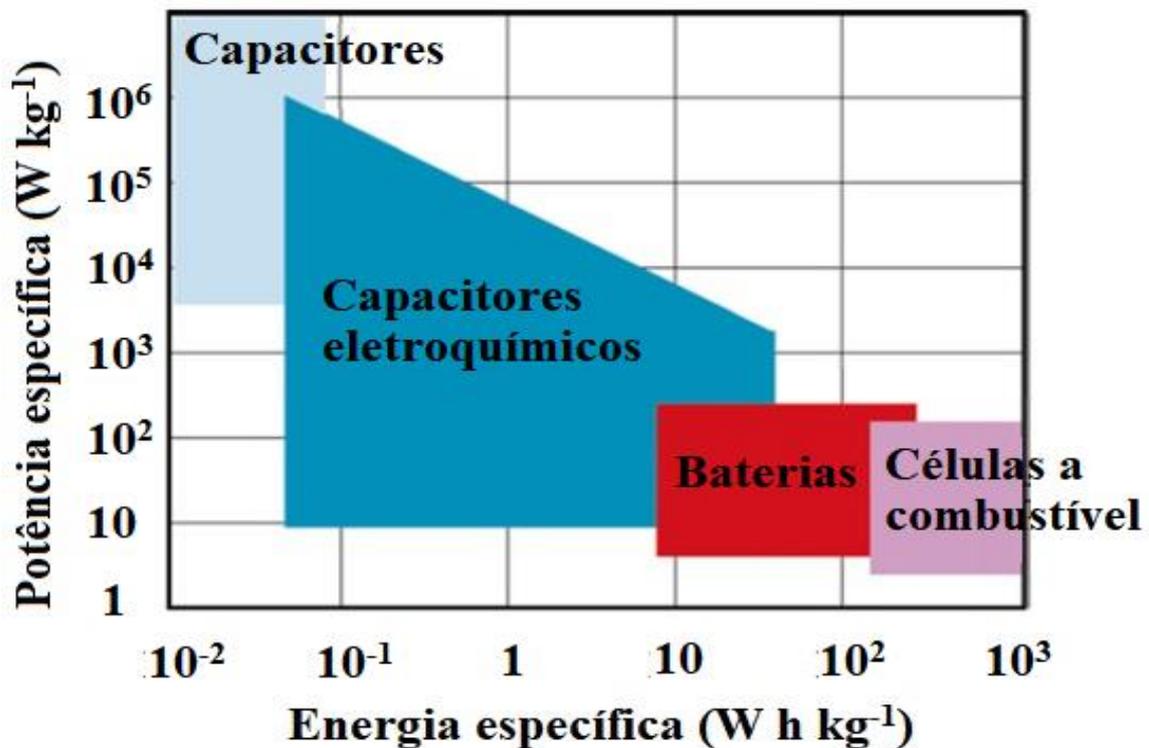
## 1.1 SUPERCAPACITORES

As mudanças climáticas e disponibilidade limitada de combustíveis fósseis afetaram muito a economia mundial e a ecologia (ZHANG; ZHAO, 2009). Com a crescente demanda no século XXI, enormes esforços estão sendo desenvolvidos nos campos de armazenamento de energia, e no aprimoramento de fontes de energia limpas e renováveis (LIU *et al.*, 2017; ZHOU *et al.*, 2013). Em resposta a essas crescentes demandas, os supercapacitores são considerados a tecnologia mais promissora no armazenamento de energia para eletrônicos portáteis, veículos elétricos e em sistemas de energia renovável, como a solar e a eólica (WANG *et al.*, 2008; WEN *et al.*, 2012).

Os supercapacitores, também chamados capacitores eletroquímicos ou ultracapacitores, são dispositivos de armazenamento de energia com propriedades intermediárias entre baterias e capacitores (MAI *et al.*, 2011; REN *et al.*, 2018), atraindo atenção devido a uma série de características importantes, como alta densidade de potência, rápidas velocidades de carga e descarga e longa vida útil (XIAO *et al.*, 2018; ZHANG *et al.*, 2011; JI *et al.*, 2013; ZHAO *et al.*, 2013).

A Figura 1 mostra o gráfico de Ragone, contendo energia específica versus potência específica para os principais sistemas de armazenamento de energia eletroquímicos. As células a combustíveis, são muitas vezes consideradas como sistemas de alta energia, enquanto os supercapacitores e capacitores convencionais são considerados sistemas de alta potência (KIM *et al.*, 2015; YU *et al.*, 2013).

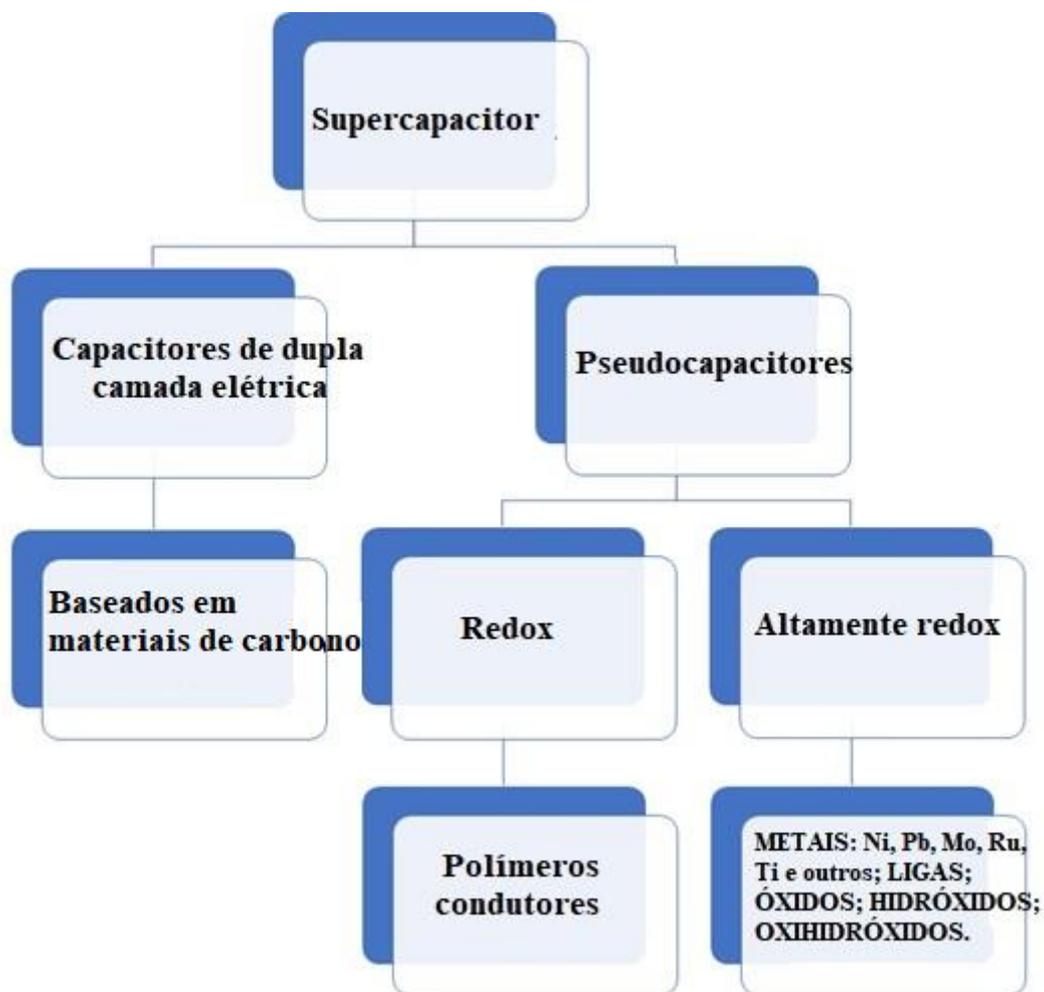
Figura 1 - Gráfico de Ragone de potência específica versus energia específica para alguns dispositivos eletroquímicos de armazenamento de energia



Fonte: YU *et al.* 2013, tradução nossa

De acordo com o mecanismo de armazenamento de energia, os supercapacitores podem ser classificados em capacitores de dupla camada elétrica (EDLC) ou pseudocapacitores (CONG *et al.*, 2013; HUSSAIN *et al.*, 2017; RYU *et al.*, 2002). A Figura 2 traz um esquema dos tipos de supercapacitores, e os materiais que normalmente os constituem.

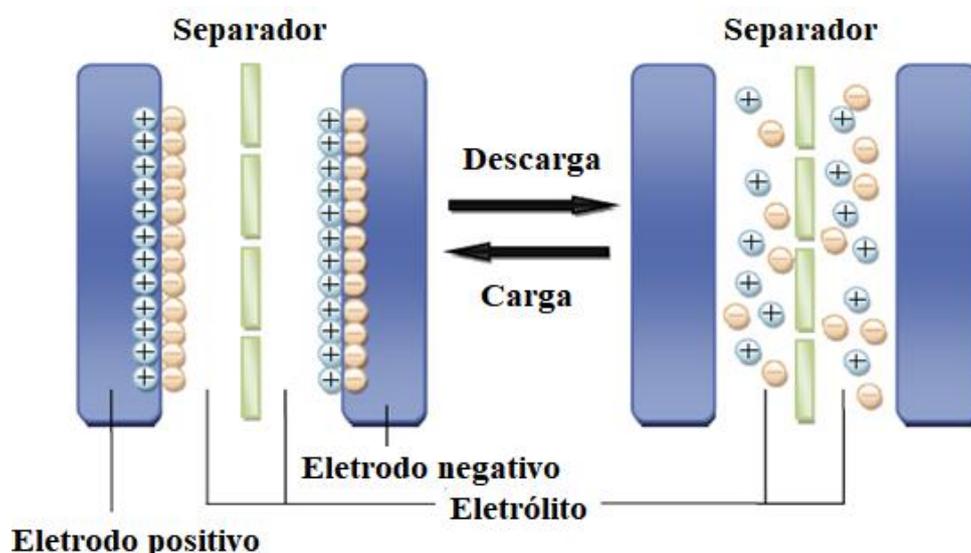
Figura 2 - Diagrama dos tipos de supercapacitores



Fonte: modificado de SANI; SHANONO, 2015, tradução nossa

Em supercapacitores EDLC, a energia é acumulada em uma dupla camada, principalmente por forças eletrostáticas na interface eletrodo/eletrólito, sem qualquer alteração química nos materiais constituintes dos eletrodos (LEE; GOODENOUGH, 1999; TRIGUEIRO; LAVALL; SILVA, 2014; XIA *et al.*, 2008), conforme se observa na Figura 3. O processo de transferência de carga é não-faradaico, justificando sua segurança operacional e longa vida útil (BOSE *et al.*, 2012; LIU *et al.*, 2010). Durante o processo de carregamento de um EDLC, o eletrodo negativo atrai cátions da solução, enquanto ânions são acumulados no eletrodo positivo (FRACKOWIAK, 2007; LI; WEI, 2013).

Figura 3 - Estado carregado e descarregado de um EDLC

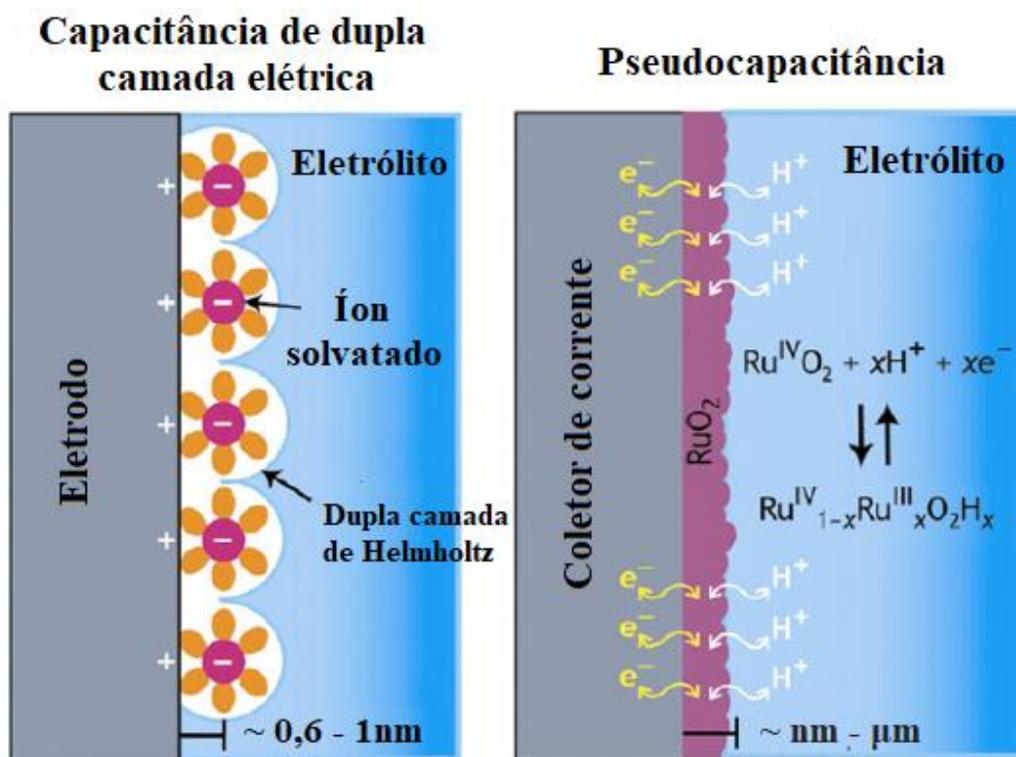


Fonte: LI; WEI, 2013, tradução nossa

Por um longo período, uma grande quantidade de trabalhos foi feita para solucionar um dos principais problemas de um EDLC: a baixa densidade energética. Algumas abordagens estendem a janela de operação usando eletrólitos orgânicos (BLOMQUIST *et al.*, 2017; CHEN *et al.*, 2013), no entanto, os meios orgânicos inevitavelmente aumentam a resistência do sistema em comparação aos meios aquosos, gerando baixas densidades de potência. Além disso, alguns meios orgânicos são dispendiosos, inflamáveis e altamente tóxicos (BLOMQUIST *et al.*, 2017; CHEN *et al.*, 2013).

Uma variedade de materiais com processos redox, incluindo óxidos metálicos, polímeros condutores e materiais híbridos, foram empregados como eletrodos para contornar o problema da densidade energética (CHEN *et al.*, 2013; PAN; LI; FENG, 2010). Em comparação com materiais puros a base de carbono, os que podem sofrer processos redox tendem a aumentar a densidade energética dos supercapacitores, adicionando processos faradaicos reversíveis no armazenamento de energia (NAM; KIM, 2002; PAN; LI; FENG, 2010). Na Figura 4 é possível observar a principal diferença na forma de armazenamento de energia de um EDLC e de um pseudocapacitor. À esquerda observa-se um processo não faradaico, e à direita prevalece um processo faradaico, com uma reação de oxirredução rápida na superfície do eletrodo.

Figura 4 - Diferença nos mecanismos de armazenamento de energia por dupla camada elétrica (esquerda) e um baseado em pseudocapacitância (direita)



Fonte: YU *et al.* 2013, tradução nossa

Uma vez que são necessárias reações redox rápidas na superfície do eletrodo, alguns óxidos metálicos estão sendo investigados em aplicações para supercapacitores devido aos estados de oxidação variáveis, e em alguns casos, aumentando a condutividade elétrica dos dispositivos (KIM *et al.*, 2013; LIU; PELL; CONWAY, 1997; MEHER; RAO, 2011; XIONG *et al.*, 2009; YAN *et al.*, 2012; ZHANG *et al.*; 2010). Com o mesmo propósito, diversos outros estudos envolvendo polímeros condutores, como polianilina (VONLANTHEN *et al.*, 2014; XIE *et al.*, 2014; ZHANG *et al.*, 2010) e polipirrol (BISWAS; DRZAL, 2010; FAN; MAIER, 2006; JUREWICZ *et al.*, 2001), também têm sido desenvolvidos.

De uma forma geral, os estudos envolvendo supercapacitores buscam desenvolver dispositivos que possuam maior voltagem operacional, maior armazenamento de energia, sem comprometer sua vida útil (IZADI-NAJAFABADI *et al.*, 2010; ZHI *et al.*, 2013). Zhi e colaboradores (2013) especificaram com mais detalhes as características dos supercapacitores e suas implicações:

- Alta área superficial: governa a capacitância específica;
- Porosidade: afeta a capacitância específica e a capacidade de ciclos;
- Alta condutividade elétrica: crucial para a capacidade de ciclos e potência;
- Sítios ativos: fornece pseudocapacitância;
- Altas estabilidades térmica e química: afeta a estabilidade dos ciclos;
- Baixo custos dos materiais e do processo de fabricação.

## 1.2 ÓXIDO DE GRAFENO REDUZIDO (rGO)

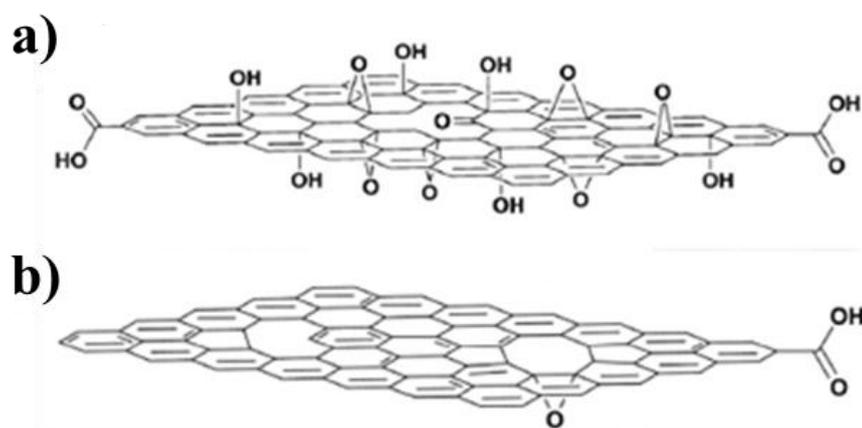
A capacitância específica dos supercapacitores é fortemente afetada por eletrodos de carbono que possuem uma grande área superficial acessível a íons do eletrólito (DU *et al.*, 2009; KIM *et al.*, 2013; ZHI *et al.*, 2014). Materiais de carbono porosos, tais como carvão ativado (DU *et al.*, 2009; ZHI *et al.*, 2014), aerogéis de carbono (MILLER *et al.*, 1997; SALIGER *et al.*, 1998), nanotubos de carbono (FUTABA *et al.*, 2006; KAEMPGEN *et al.*, 2009) e mais recentemente o grafeno (LE *et al.*, 2011; XIE *et al.*, 2012), têm sido muito utilizados para aumentar a superfície de contato com íons do eletrólito.

O grafeno, um dos objetos de estudo deste trabalho, é um material a base de uma camada de átomos de carbono bidimensional, que atrai grande atenção devido às suas excelentes propriedades elétricas (LUO *et al.*, 2017; SURIANI *et al.*, 2017). Além dos dispositivos de folhas individuais de grafeno, existem esforços para se obter compósitos à base de grafeno através da redução do óxido de grafeno (GO). Encontram-se na literatura diversos relatos recentes de redução do GO utilizando rotas químicas (FERNÁNDEZ-MERINO *et al.*, 2010; STANKOVICH *et al.*, 2007; ZHU *et al.*, 2011) e outros métodos que utilizam alta temperatura (ACIK *et al.*, 2010; CHEN; YAN; BANGAL, 2010; EDA; FANCHINI; CHHOWALLA, 2008).

A grande vantagem da redução é que a condutividade elétrica do GO é normalmente melhorada. Outro ponto, não menos importante, é que o óxido de grafeno reduzido inevitavelmente contém defeitos de rede por conta dos grupos oxigenados restantes, que fornecem alta área superficial para a estrutura (BECERRIL *et al.*, 2008;

TANG *et al.*, 2017). Na Figura 5 é possível observar a diferença entre a estrutura do GO e do rGO. Nota-se que ocorre a diminuição dos grupos oxigenados da estrutura, assim como a presença de carbonos em hibridação  $sp^3$ . Grande parte da sua performance é atribuída aos carbonos  $sp^2$ , que permitem também seu grande potencial em diversas outras aplicações que necessitem de alta condutividade, incluindo catálise (FU *et al.*, 2017; METIN *et al.*, 2017; VILIAN *et al.*, 2017), baterias (CAO *et al.*, 2017; LI *et al.*, 2017; WU *et al.*, 2017), células solares (DONG *et al.*, 2017; JIANG *et al.*, 2017; LIU *et al.*, 2017) e sensores (HONGHONG *et al.*, 2016; ROBINSON *et al.*, 2008).

Figura 5 - Estrutura do óxido de grafeno (a) e do óxido de grafeno reduzido (b)



Fonte: COMPTON; NGUYEN, 2010

Na hibridação  $sp^2$  do carbono, um orbital 2s e dois orbitais 2p se unem para formar três orbitais  $sp^2$ . Com isso, o carbono faz três ligações  $\sigma$ , separadas por um ângulo de  $120^\circ$ , e um quarto elétron está no orbital p puro, em um plano perpendicular, que não participa da hibridação  $sp^2$  - perpendicular ao plano das ligações  $\sigma$ . Este quarto elétron é usado para formar uma ligação  $\pi$  deslocalizada. A capacidade do elétron  $\pi$  para se mover livremente entre átomos de carbono dá origem a alta condutividade elétrica do rGO (LITTLEJOHN, 2014; OLIVEIRA; OLIVEIRA JUNIOR; SIQUEIRA JUNIOR, 2017).

No que se refere à aplicação em supercapacitores, materiais de grafeno surgem como uma matriz ideal, sendo comumente usados para o crescimento de nanomateriais. Os nanocompósitos produzidos por materiais de grafeno e óxidos de metais de transição

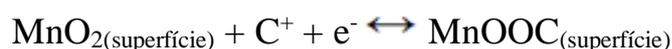
têm atraído grande atenção no campo dos supercapacitores devido ao possível sinergismo entre eles. A combinação das semirreações redox de óxidos, com grande área superficial e alta condutividade do grafeno, tendem a melhorar o desempenho eletroquímico do dispositivo (CAO *et al.*, 2011; GÓMEZ-NAVARRO *et al.*, 2007).

### 1.3 ÓXIDO DE MANGANÊS (MnO<sub>2</sub>)

Vários óxidos metálicos e polímeros condutores foram acoplados a materiais à base de carbono, como nanotubos de carbono e grafeno, para explorar o potencial sinérgico que combinariam a alta densidade energética da pseudocapacitância e a alta densidade de potência dos EDLC (CAO *et al.*, 2011; GÓMEZ-NAVARRO *et al.*, 2007; KHOH; HONG, 2014).

O MnO<sub>2</sub> é um dos materiais indicados para os eletrodos. Ele exibe muitas características interessantes como baixo custo, não ser tóxico e ter uma relativa abundância natural, sugerindo-o como um dos materiais mais promissores para uso em supercapacitores (KIM *et al.*, 2013). No entanto, a baixa condutividade do MnO<sub>2</sub> (10<sup>-5</sup> a 10<sup>-6</sup> S cm<sup>-1</sup>) resulta em uma velocidade de carga/descarga baixa para aplicações que necessitem de alta potência (CHEN *et al.*, 2013).

Os eletrodos à base de MnO<sub>2</sub> podem oferecer um comportamento pseudocapacitivo envolvendo processos redox envolvendo os estados de oxidação III e IV do manganês. Esse processo geralmente envolve a reação de cátions da solução (C<sup>+</sup> = H<sup>+</sup>, Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup> ou K<sup>+</sup>) com o óxido (SHIVAKUMARA; MUNICHANDRAIAH, 2017; WEI *et al.*, 2011), conforme representado na equação química:



A capacitância específica teórica do MnO<sub>2</sub> é 1370 F/g (BAO; ZANG; LI, 2011), no entanto, devido à sua baixa condutividade elétrica, essa alta capacitância teórica não foi alcançada em experimentos. Além disso, quando o MnO<sub>2</sub> está com alta porcentagem em massa no eletrodo, se torna densamente empacotado e sua área superficial fica limitada

para processos de armazenamento de energia, o que aumenta notavelmente a resistência de contato que, por sua vez, diminui a capacitância específica (BAO; ZANG; LI, 2011).

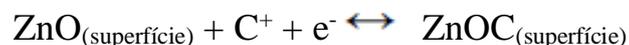
Para contornar esses problemas e permitir a aplicação prática, uma saída viável é incorporar materiais à base de carbono, como nanotubos, folhas de grafeno e polímeros condutores (JIANG; KUCERNAK, 2002; SUMBOJA *et al.*, 2013). Embora suas capacitâncias específicas pareçam ser promissoras, as capacitâncias por área ainda estão longe de serem satisfatórias. Por isso, estudos focados nesse ponto são cruciais para miniaturização do dispositivo de armazenamento de energia para aplicações em dispositivos portáteis (FÁVERO *et al.*, 2018).

#### 1.4 ÓXIDO DE ZINCO (ZnO)

Uma alternativa de óxido metálico que pode contribuir para pseudocapacitância em dispositivos de armazenamento de energia é o ZnO. Este material é atrativo por conta da ótima estabilidade química e térmica, flexibilidade, além de baixo custo e processos de obtenção relativamente fáceis (LIU; YUN; MORKOC, 2005; LU *et al.*, 2010; VAYSSIERES, 2003). Por esses motivos, é possível encontrar na literatura relatos do uso de ZnO em sensores (KUMAR; DORFMAN; HAHM, 2006; SHIBATA *et al.*, 2002; WAGH *et al.*, 2006; XU *et al.*, 2000), células solares (REPINS *et al.*, 2008; SAITO; FUJIHARA, 2008), diodos emissores de luz (ALIVOV *et al.*, 2003; HWANG *et al.*, 2005; LIM *et al.*, 2006) (*light emitting diodes*) e supercapacitores (KALPANA *et al.*, 2006; XING *et al.*, 2014; ZILONG *et al.*, 2014).

Em escala nanométrica, a principal vantagem se refere ao aumento da área superficial específica, resultando numa melhor reatividade na superfície (SIRELKHATIM *et al.*, 2015; WAN *et al.*, 2004). O grande problema, assim como a maioria dos óxidos metálicos, é que a baixa condutividade demanda a adição de fases condutoras (por exemplo, negro de carbono) para melhorar sua transferência de carga (DONG *et al.*, 2012), ou alguma outra forma alternativa para atenuar a resistência, como no caso de Yang e colaboradores (2013), que hidrogenaram o óxido de zinco.

A possível pseudocapacitância do ZnO faz sua utilização bastante útil para aplicação em supercapacitores (ZHANG *et al.*, 2009). A proposta de reação envolvida proposta pode ser assim equacionada, em que  $C^+$  representa um cátion da solução:



Chee *et al.* (2015) publicaram um estudo interessante abordando o efeito do óxido de zinco. Eles observaram que além da pseudocapacitância, o óxido de zinco pode proteger a degradação de outras substâncias como polímeros. Compositos baseados em ZnO também podem apresentar efeito piezoelétrico, permitindo a criação de dispositivos que se carregam através de tensões mecânicas (ANTON; SODANO, 2007; BAE *et al.*, 2011; MANEKKATHODI *et al.*, 2010).

### 1.5 ÓXIDO DE PALÁDIO (PdO)

Compósitos baseados em materiais à base de carbono e nanopartículas metálicas, como paládio e platina, não apresentam comportamento pseudocapacitivo, portanto espera-se que haja um aumento da capacitância através da dupla camada elétrica, com fornecimento de uma maior área superficial para adsorção de íons da solução nos eletrodos (DAR *et al.*, 2016).

Para aplicações em armazenamento de energia, hidrogênios da solução podem ser inseridos eletroquimicamente e extraído de eletrodos a base de Pd, o que também pode caracterizar materiais de sistemas de carga e descarga para capacitores eletroquímicos (CHEN; OSTROM, 2015). Normalmente os dispositivos à base de óxido de paládio usam a capacitância da dupla camada elétrica de materiais de carbono, ou concomitante a processos redox reversíveis, através da inserção de espécies pseudocapacitivos nas estruturas dos eletrodos sólidos (CHEN; OSTROM, 2015).

Para o óxido de paládio em especial, existem relatos de sua utilização em catálise (ÁLVAREZ-GALVÁN *et al.*, 2003; ÁLVAREZ-GALVÁN *et al.*, 2004; MURAKI;

YOKOTA; FUJITANI, 1989) e sensores (DAS *et al.*, 2014; GRUBB; KING, 1980; LIU *et al.*, 1980). Nesses estudos, observa-se que o óxido de paládio tem a função principal de adsorção de espécies da solução, funcionando como sítios ativos, sendo quimicamente inerte à maioria delas.

Por conta dessas vantagens, existe uma grande quantidade de artigos envolvendo a síntese de nanopartículas de paládio metálico, enquanto poucos tratam da síntese de PdO, em específico na forma de nanopartículas. O mesmo acontece com as publicações relacionadas aos supercapacitores, em que o número de trabalhos com o paládio metálico é maior que com o óxido de paládio. Sabe-se que filmes de óxido de paládio apresentam uma alta resistência relativa comparada a outros metais (ZHANG; BIRSS; VANÝSEK, 1994), tornando indispensável a incorporação de materiais condutores se a intenção for desenvolver compósitos destinados ao armazenamento de energia.

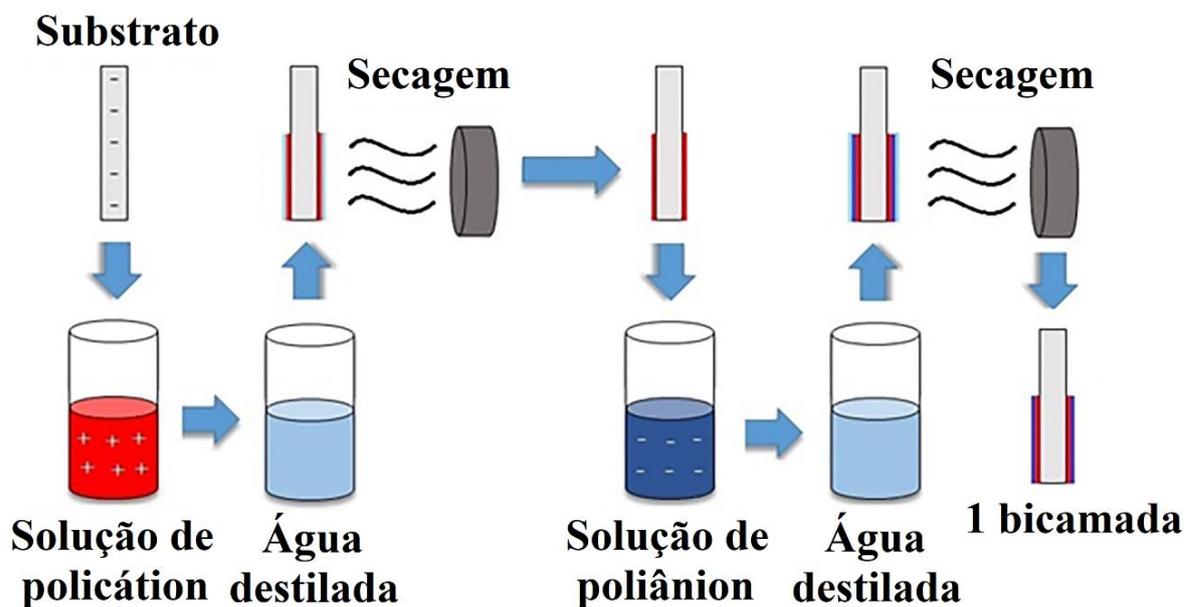
## 1.6 LAYER-BY-LAYER (LbL)

Várias estratégias para a preparação de compósitos têm sido utilizadas na literatura, tais como a técnica de Langmuir-Blodgett (LB) (LI *et al.*, 2008; SANO *et al.*, 2001), filtração (WENG *et al.*, 2011; ZHANG; LI; PAN, 2012) e *casting* (LI *et al.*, 2012; SUNG *et al.*, 2006). Infelizmente, algumas dessas abordagens exigem instrumentos relativamente caros e não são aplicáveis para muitos tipos de materiais (ARIGA; HILL; JI, 2007). Em comparação com estas técnicas, a Layer-by-Layer, também chamada técnica de automontagem, introduzida por Decker e colaboradores em 1992, tem atraído atenção por possibilitar várias vantagens, como fácil preparação, versatilidade, capacidade de incorporar diferentes materiais e controle de formação em condições ambientes (FÁVERO *et al.*, 2018; SIQUEIRA JUNIOR *et al.*, 2009; TANG *et al.*, 2006).

A técnica consiste na formação de multicamadas por automontagem eletrostática, através de imersões sequenciais do substrato em soluções de materiais de cargas opostas (SCHOELER; KUMARASWAMY; CARUSO, 2002; SIQUEIRA JUNIOR *et al.*, 2010; YU; DAI, 2009). A Figura 6 apresenta um esquema demonstrando o funcionamento da técnica. É um método versátil que permite a construção de filmes ultrafinos com espessuras bem definidas, composições e funcionalidades químicas controladas. A alta

eficiência da técnica faz com que ela seja aplicada na fabricação de filmes funcionais para uso em aplicações como biossensores, catálise, separações e dispositivos óticos, que resultou num grande número de estudos relacionados a automontagem (SCHOELER; KUMARASWAMY; CARUSO, 2002).

Figura 6 - Esquema da fabricação de filme através da técnica LbL



Fonte: Do Autor, 2021

## CAPÍTULO 2 - OBJETIVOS

O presente trabalho é de caráter multidisciplinar, envolvendo áreas do conhecimento de física da matéria condensada e físico-química, focado em nanociência e nanotecnologia para armazenamento de energia. Foram propostos estudos que envolvem a manipulação de nanomateriais na forma de filmes nanoestruturados, que apresentem propriedades específicas para serem aplicados como supercapacitores.

### 2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

De forma específica, o presente projeto é dividido em duas partes complementares compostas das seguintes etapas:

*Parte 1. Fabricação e caracterização dos filmes nanoestruturados.*

- i) Preparação (síntese e/ou funcionalização) dos nanomateriais (grafeno e os óxidos metálicos);
- ii) Fabricação de filmes nanoestruturados contendo os nanomateriais pela técnica de automontagem;
- iii) Caracterização dos filmes através de técnicas espectroscópicas (UV-VIS, espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) e microscópicas (FEG-SEM).

*Parte 2. Aplicação dos filmes nanoestruturados em supercapacitores.*

- iv) Preparação do filme automontado sobre eletrodos (sólidos e flexíveis);
- v) Caracterização eletroquímica dos dispositivos;
- vi) Testes de capacitância específica e carga-descarga dos supercapacitores.

## CAPÍTULO 3 - MATERIAIS E MÉTODOS

### 3.1 SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS DE MnO<sub>2</sub>

#### 3.1.1 Materiais e reagentes

Na síntese das nanopartículas de óxido de manganês foi utilizada água deionizada, permanganato de potássio (99,0%, Sigma-Aldrich), sulfato de manganês (98,0 – 100,0%, Vetec) e solução de ácido sulfúrico (95,0-98,0%, Sigma-Aldrich).

#### 3.1.2 Parte experimental

Nanopartículas de óxido de manganês foram sintetizadas de acordo com o método relatado por Chen *et al.* (2010). Agitou-se uma mistura de MnSO<sub>4</sub> (1,00 M) e KMnO<sub>4</sub> (0,50 M), por 4 h a 70 °C. O precipitado foi lavado com água destilada e etanol até remover as impurezas, depois seco sob vácuo a 110 °C por 5 h e colocado sob aquecimento a 300 °C por mais 3 h. Depois, em uma etapa de purificação, o pó foi acidificado com solução de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a 2,00 M a 90 °C por 2 h. Por fim, o produto foi lavado com água destilada e seco sob vácuo.

### 3.2 SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS DE ZnO

#### 3.2.1 Materiais e reagentes

Para a síntese das nanopartículas de ZnO foram utilizados água deionizada, forno tubular (EDG, modelo HT40), óxido de zinco (99,9%, Sigma-Aldrich), negro de carbono

(> 99,0%, Union Carbide), acetato de zinco (99,9%, Sigma-Aldrich) e hidróxido de sódio (97,0%, Synth).

### 3.2.2 Parte experimental

As nanoestruturas de ZnO para produção de filmes foram obtidas por sínteses relatadas por Silva e Orlandi (2016). Para a formação de ZnO com morfologia chamada “tetrapé”, foi utilizado um método de evaporação aliado a uma redução carbotérmica. Foram utilizados um forno tubular e tubos de alumina de alta densidade. Óxido de zinco comercial e um agente redutor de negro de carbono foram usados como precursores de síntese na proporção molar 1:1. Um grama da mistura resultante foi colocado em um recipiente de alumínio e inserido na parte central do forno. Utilizou-se um fluxo de N<sub>2</sub> para transportar o vapor do ZnO, que ao chegar em uma região mais fria, ressublimava. A síntese foi realizada com incremento de velocidade de aquecimento de 10 °C/min até atingir 1100 °C que foi mantida por 1 hora. Foi mantida uma quantidade de nitrogênio/oxigênio na proporção 80:60 para obter as nanoestruturas de ZnO.

Para a formação de nanoestruturas de ZnO chamadas "estrela", foi utilizada uma rota hidrotérmica assistida por microondas. Os precursores foram o acetato de zinco e hidróxido de sódio em uma proporção de massa de 3:10. Primeiramente, o acetato foi dissolvido em água, e em seguida foi adicionado hidróxido, obtendo uma solução de volume final de 130,00 mL. Após essa mistura, a solução foi colocada em uma célula de Teflon selada e a reação foi realizada a 120 °C por 20 minutos, com uma velocidade de aquecimento de 140 °C/min. Ao final do processo, o reator foi resfriado naturalmente e as partículas foram centrifugadas diversas vezes com água deionizada até atingir pH neutro.

## 3.3 SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS DE PdO

### 3.3.1 Materiais e reagentes

Na síntese das nanopartículas de óxido de paládio, foi utilizada água deionizada, ácido L-ascórbico P.A (99,0%, Synth), cloreto de paládio II (99,0%, Sigma Aldrich) e hidróxido de sódio (97,0%, Sigma-Aldrich).

### 3.3.2 Parte experimental

Aqueceu-se 10,00 mL de uma solução 1,00 mM de PdCl<sub>2</sub> até temperatura em torno de 100° C. Adicionou-se 1,00 mL de uma solução 0,10 M de ascorbato de sódio a mistura e agitou-se por 20 minutos. Observou-se uma mudança de uma cor levemente amarelada na presença do cloreto, para um escuro, indicando a redução do Pd(II) para Pd(0). A mistura foi esfriada, filtrada e o sólido seco a 100° C para retirada de água. Em seguida o paládio foi oxidado em atmosfera de oxigênio a PdO a 700°C em forno mufla por 2 horas.

## 3.4 FABRICAÇÃO DOS FILMES AUTOMONTADOS

### 3.4.1 Filmes contendo apenas um óxido metálico

Poli (alilamina hidroclorada) (PAH; Massa molar média ~ 58.000, Sigma Aldrich) a uma concentração de 1,00 mg/mL (pH 4,00) e a dispersão de GO-óxido metálico (1,00 mg/mL GO, 0,50 mg/mL óxido metálico) foram empregadas para fabricar filmes LbL com 1, 3, 5, 10 e 20 bicamadas em substrato polietileno tereftalato (PET) revestido com ITO (óxido de índio e estanho) (Delta Technologies Limited, EUA) com tamanho de 1,00 cm x 2,00 cm e resistência compreendida entre 8 e 12 ohms. Utilizando o método LbL, os filmes foram montados por imersão alternada do substrato ITO em uma solução de PAH de 5,00 mL (pH 4,00) e 5,00 mL de dispersão GO-óxido metálico (pH 8,00), ambos por 10 minutos, depois enxaguados com água deionizada e seco com fluxo de N<sub>2</sub>. Após a fabricação, todos filmes foram reduzidos eletroquimicamente através da voltametria cíclica seguindo trabalhos já mencionados na literatura (GOLSHEIKH *et al.*, 2013;

VILIAN *et al.*, 2015) realizando 10 ciclos entre -1,70 e 0 V, para conversão de GO em rGO, em um sistema com eletrodo de referência Ag/AgCl.

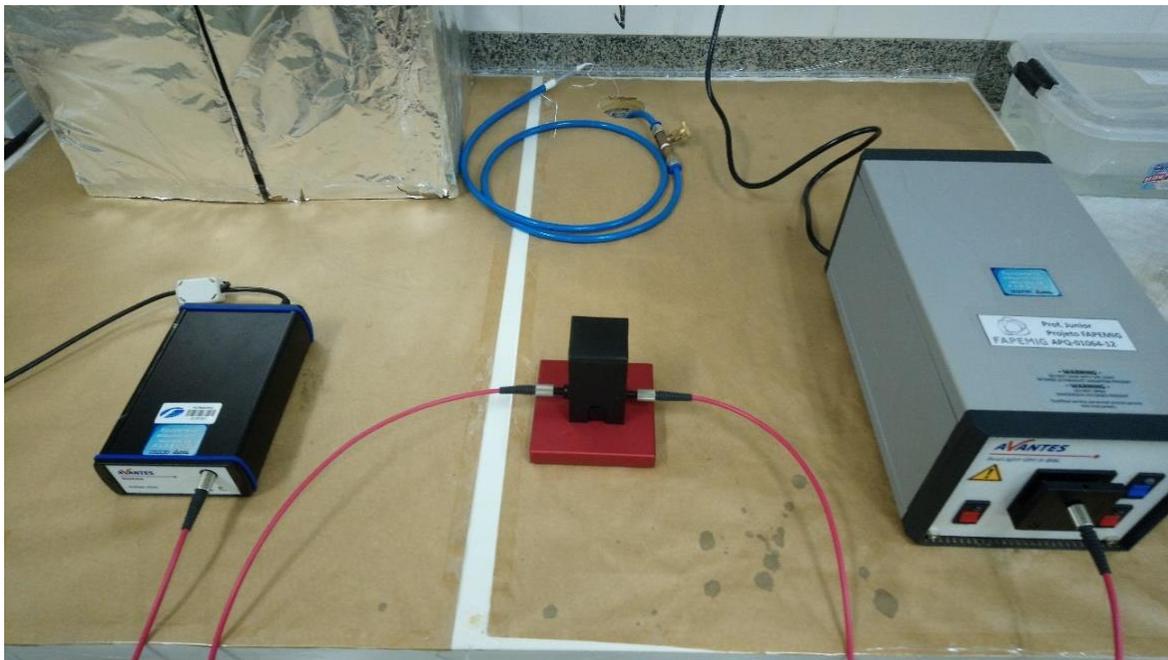
### 3.4.2 Filmes PAH/rGO-MnO<sub>2</sub>-ZnO

Três filmes de PAH/rGO-MnO<sub>2</sub>-ZnO foram preparados variando a concentração do ZnO. A dispersão de óxido de grafeno (1,00 mg/mL - pH 8,00) foi preparada em solução aquosa, juntamente com a adição de uma concentração de 0,50 mg/mL de MnO<sub>2</sub> e três concentrações de ZnO (0,05, 0,25 e 0,50 mg/mL). A solução de 1,00 mg/mL de PAH foi preparada em pH 4,00. Os filmes automontados foram fabricados através da deposição de substratos flexíveis de ITO sobre as duas soluções com imersões de 10 minutos em cada, de forma alternada. O processo de redução do GO foi o mesmo citado no item anterior.

### 3.5 CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES

O crescimento das camadas LbL foi monitorado por espectroscopia na região do ultravioleta visível (UV-VIS) usando um espectrômetro de fibra óptica Avantes AvaSpec-2048 (Figura 7). As medidas de FTIR foram realizadas em um equipamento Agilent, Carry 600 FTIR Spectrometer, no modo de transmissão. Para as medidas de difração de raios X (DRX) foi utilizado um equipamento Rigaku Model Rint 2000, na faixa de 10 a 80° e velocidade de varredura de 0,02°/min. Todas as caracterizações foram realizadas em temperatura ambiente. A morfologia nanoestruturada das amostras de óxidos e filmes foi analisada por um equipamento FEG-SEM JEOL, Modelo 7500F do Laboratório de Microscopia Avançada do Instituto de Química da UNESP/Araraquara.

Figura 7 - Imagem do espectrofotômetro utilizado nas medidas espectroscópicas na região do UV-VIS



Fonte: Do Autor, 2021

### 3.6 CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA

As medidas de voltametria cíclica (CV) e de carga e descarga galvanostática foram realizadas usando um potenciostato/galvanostato AutoLab 128N (Metrohm Autolab) (Figura 8). Todas as medições foram realizadas em temperatura ambiente empregando uma célula eletroquímica padrão de 3 eletrodos com KCl 0,10 M como eletrólito de suporte. Os filmes LbL no substrato ITO foram utilizados como eletrodo de trabalho (área geométrica de  $0,50 \text{ cm}^2$ ), enquanto um eletrodo de Ag/AgCl (3 M KCl) e uma folha de platina de  $1,00 \text{ cm}^2$  foram usados como eletrodo de referência e contra-eletrodo, respectivamente.  $\text{N}_2$  foi borbulhado na solução eletrolítica para eliminar o  $\text{O}_2$  dissolvido antes de cada medição.

Figura 8 - Imagem do potenciostato/galvanostato utilizado nas caracterizações eletroquímicas



Fonte: Do Autor, 2021

As capacitâncias por área ( $C_a$ ) das curvas CV ( $\text{mF}/\text{cm}^2$ ) e carga-descarga ( $\text{F}/\text{g}$ ) foram calculadas usando as equações matemáticas (1) e (2), respectivamente (KWON *et al.*, 2017):

$$C_a = \frac{1}{Sv\Delta V} \int i(V) dV \quad (1)$$

$$C_a = i\Delta t / m\Delta V \quad (2)$$

Onde  $i(V) dV$  é a integral do voltamograma;  $S$  ( $\text{cm}^2$ ) é a área geométrica eletroativa do eletrodo coberto pelo filme;  $v$  ( $\text{V}/\text{s}$ ) é a velocidade de varredura;  $\Delta V$  ( $\text{V}$ ) é a janela de potencial;  $i$  ( $\text{A}$ ) é a corrente;  $\Delta t$  ( $\text{s}$ ) é o tempo de descarga e  $m$  ( $\text{g}$ ) é a massa do filme. As massas dos filmes foram estimadas usando uma microbalança de cristal de quartzo QCM200 SRS (Stanford Research Systems) (Figura 9), todos preparados seguindo o procedimento e soluções utilizadas para preparar filmes em eletrodos de ITO.

Figura 9 - QCM utilizada na estimativa das massas dos filmes



Fonte: Do Autor, 2021

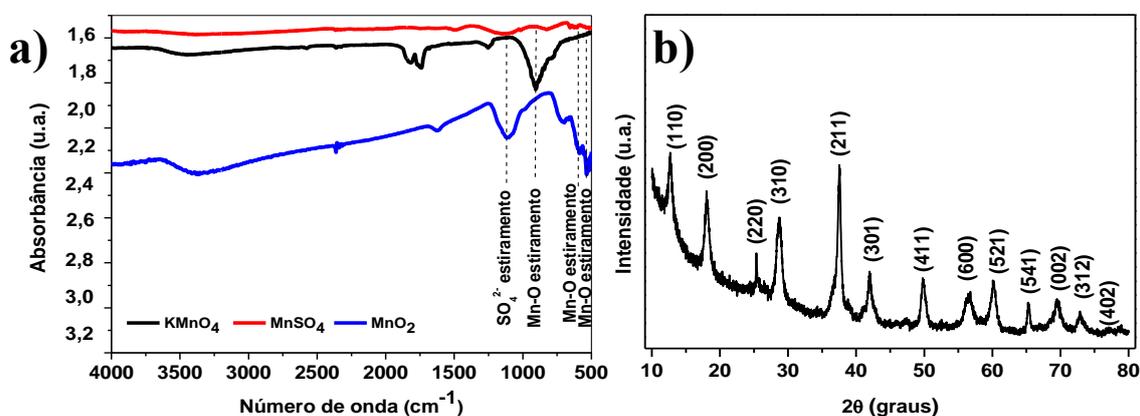
## CAPÍTULO 4 - FILMES AUTOMONTADOS DE PAH/rGO-MnO<sub>2</sub>

### 4.1 CARACTERIZAÇÃO DAS NANOESTRUTURAS DE MnO<sub>2</sub>

A análise de espectros FTIR indicou a formação de MnO<sub>2</sub> como produto a partir do método de síntese empregado usando MnSO<sub>4</sub> e KMnO<sub>4</sub> como reagentes (Figura 10 a). Observou-se diferenças espectroscópicas nas bandas entre os reagentes utilizados em comparação com o produto (MnO<sub>2</sub>) obtido. A 500 cm<sup>-1</sup>, o espectro de MnO<sub>2</sub> exibe uma banda típica atribuída à vibração do Mn-O (ZHANG *et al.*, 2011). Além disso, as bandas na região em torno de 750-600 cm<sup>-1</sup> e 600-450 cm<sup>-1</sup> indicam estiramentos e dobramentos de ligações Mn-O (DUBAL *et al.*, 2010). A banda em 1629 cm<sup>-1</sup> está relacionada à deformação do Grupos OH devido à alta hidratação entre as camadas (HUANG *et al.*, 2002). Comparando-se as bandas de reagentes e produtos, nota-se que a banda atribuída ao estiramento do KMnO<sub>4</sub> a 900 cm<sup>-1</sup> (GYMKOWSKI; LAMBERT; KIMMEL, 1972) desaparece, assim como a banda  $\nu_3$ -SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> do MnSO<sub>4</sub> (GUO *et al.*, 2010) em aproximadamente 1052 cm<sup>-1</sup>.

A Figura 10 (b), apresenta os picos de DRX da amostra de MnO<sub>2</sub> sintetizada. Os padrões de DRX indicam alta cristalinidade do pó de MnO<sub>2</sub>. De acordo com o cartão JCPDS, número 44-0141, os picos apontam para a formação de estruturas  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> formadas por redes com cadeias duplas de octaedros de compartilhamento de borda [MnO<sub>6</sub>] com túneis (2 × 2) e (1 × 1) (XU *et al.*, 2015).

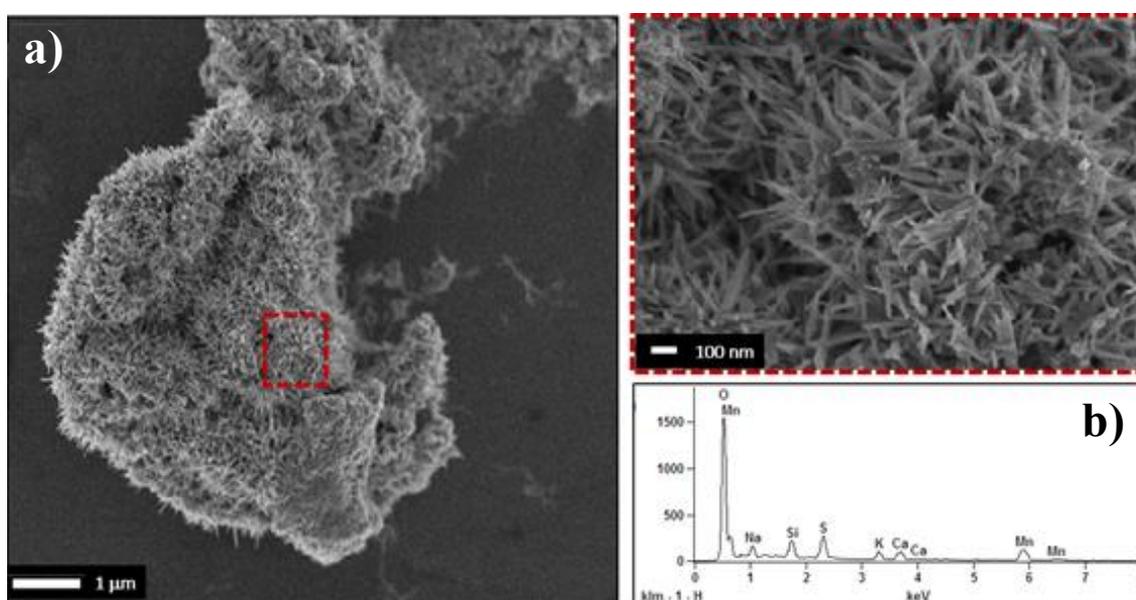
Figura 10 - (a) Espectros de FTIR da formação de MnO<sub>2</sub> a partir dos reagentes KMnO<sub>4</sub> e MnSO<sub>4</sub>. (b) Picos de DRX para uma estrutura típica de MnO<sub>2</sub>



Fonte: Do Autor, 2021

As nanoestruturas de  $\text{MnO}_2$  preparadas foram visualizadas por imagens de FEG-SEM, como mostrado na Figura 11 (a). Pode-se notar uma estrutura uniforme em forma de estrela, apresentando uma área de superfície altamente ramificada, como mostrado em detalhes na imagem ampliada da região tracejada vermelha. A composição elementar de  $\text{MnO}_2$  foi confirmada por espectroscopia de energia dispersiva (EDS), na qual foi possível observar que a amostra foi formada em sua quase totalidade por manganês e oxigênio, com pequenos traços de íons do processo de síntese, conforme ilustrado na Figura 11 (b).

Figura 11 - (a) Imagens FEG-SEM do  $\text{MnO}_2$  sintetizado, e a ampliação de uma pequena área com detalhes da estrutura. (b) Espectro elementar de EDS da amostra



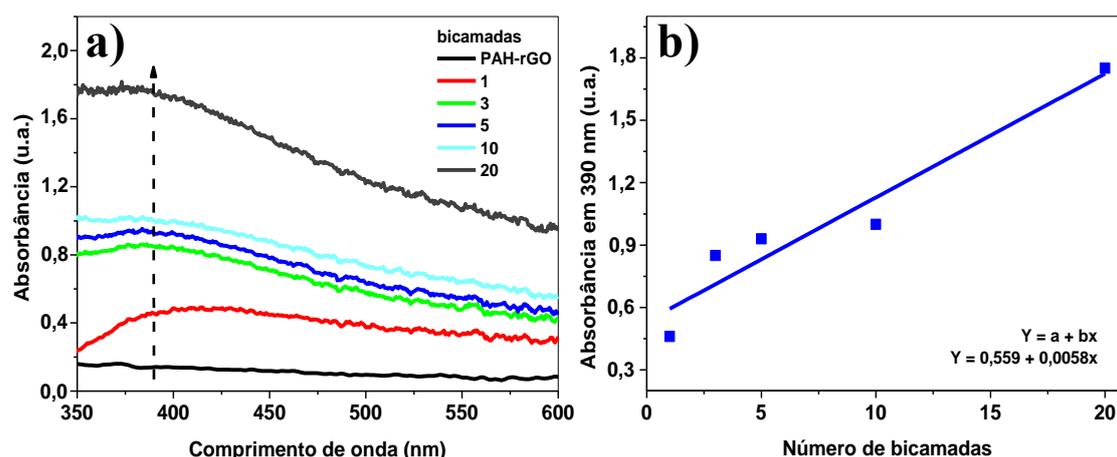
Fonte: Do Autor, 2021

#### 4.2 CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES LbL PAH/rGO- $\text{MnO}_2$

O crescimento de filmes LbL PAH/rGO- $\text{MnO}_2$  foi monitorado por espectros na região do UV-VIS, após adição de diferentes números de bicamadas e redução eletroquímica de GO para rGO. Na Figura 12 (a) pode-se notar o crescimento da absorção à medida que aumentou o número de bicamadas. A banda de absorção, localizada no intervalo de 380 - 400 nm indica a incorporação do  $\text{MnO}_2$  no filme, estando de acordo com outras nanoestruturas baseadas em  $\text{MnO}_2$  (SAKAI *et al.*, 2005). Mesmo sem a presença de uma banda específica de PAH e rGO, a formação de filme pode ser atribuída principalmente devido às interações eletrostáticas conhecidas entre grupos amina protonados à base de polieletrólitos ( $\text{CNH}_3^+$ ) (carga positiva) com nanomateriais à base

de carbono, ácido carboxílico funcionalizado ( $\text{COO}^-$ ) (carregado negativamente) (KWON *et al.*, 2017; OLIVEIRA *et al.*, 2019). O aumento constante dos espectros de absorvância em todo intervalo de comprimento de onda analisado sugere uma deposição uniforme relativa das multicamadas (SIQUEIRA JUNIOR; GABRIEL; GASPAROTTO, 2016). Este último pode ser confirmado pela observação da relação linear, por exemplo, entre a absorvância a 390 nm e o número de bicamadas, como mostrado na Figura 12 (b). Tal comportamento indica que o filme LbL é fortemente estável por causa das interações eletrostáticas entre as bicamadas, sugerindo fortes interações intermoleculares entre os materiais utilizados nas bicamadas automontadas.

Figura 12 - (a) Espectros UV-VIS de filmes LbL PAH/rGO-MnO<sub>2</sub> com diferentes números de bicamadas; e (b) Correlação linear entre absorvância em 390 nm e o número de bicamadas

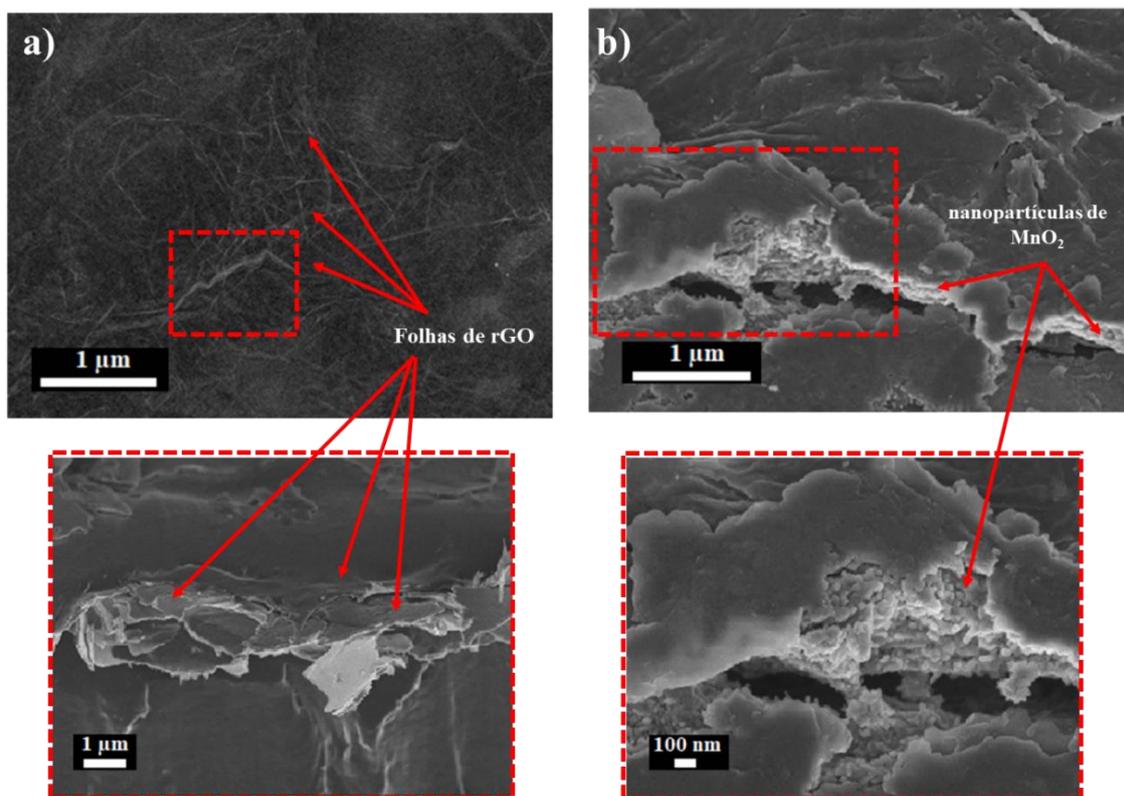


Fonte: Do Autor, 2021

A morfologia dos filmes foi analisada por imagens do FEG-SEM para arquiteturas montadas na ausência e na presença de MnO<sub>2</sub>, como mostrado na Figura 13, PAH/rGO e PAH/rGO-MnO<sub>2</sub>, ambos de 20 bicamadas. Pode-se visualizar na Figura 13 (a) uma topografia típica contendo folhas rGO empilhadas aleatoriamente orientadas sobre a superfície do ITO. A imagem da seção transversal ampliada da região indicada, no quadrado tracejado vermelho, confirma a estrutura multicamada do filme, exibindo em detalhes o empilhamento claro de folhas de rGO também dentro das camadas. A Figura 13 (b) representa a imagem da superfície de um filme LbL PAH/rGO-MnO<sub>2</sub> de 20 bicamadas. Diferentemente da Figura 13 (a), o filme apresentou uma área de superfície maior, onde as folhas de rGO são mais bem visualizadas como pedaços de placas não

uniformes sobre uma superfície na forma de filme. Essa superfície está diretamente relacionada à incidência de nanopartículas de  $\text{MnO}_2$  nas folhas de rGO. A imagem ampliada da região destacada no filme (quadrado tracejado vermelho) mostra claramente a evidência da incorporação bem-sucedida das nanopartículas de  $\text{MnO}_2$  (veja a forma das estruturas na Figura 11) prensadas nas folhas rGO e nas multicamadas das filme. Essa evidência foi demonstrada pelo EDS, que confirmou a presença de elementos Mn e O na mesma região.

Figura 13 - Imagens topográficas FEG-SEM de (a) filme LbL PAH/rGO de 20 bicamadas e (b) filme LbL PAH/rGO- $\text{MnO}_2$  de 20 bicamadas, seguidas por suas respectivas imagens de seção transversal ampliada da região indicada (quadrado tracejado vermelho)



Fonte: Do Autor, 2021

Além disso, a análise do perfil da superfície das imagens revelou que, comparando os filmes de 20 bicamadas, na ausência e na presença do óxido  $\text{MnO}_2$ , a espessura aumenta cerca de 2 vezes a partir de ca. 250-300 nm a ca. 550-600 nm. Além disso, a rugosidade da superfície aumentou significativamente de ca. 230 nm a ca. 520 nm, respectivamente. As mudanças nas propriedades morfológicas dos filmes com área

superficial mais áspera causadas pela incorporação de nanopartículas são desejáveis, pois o empilhamento de folhas de grafeno é evitado e a área de superfície ativa é aumentada.

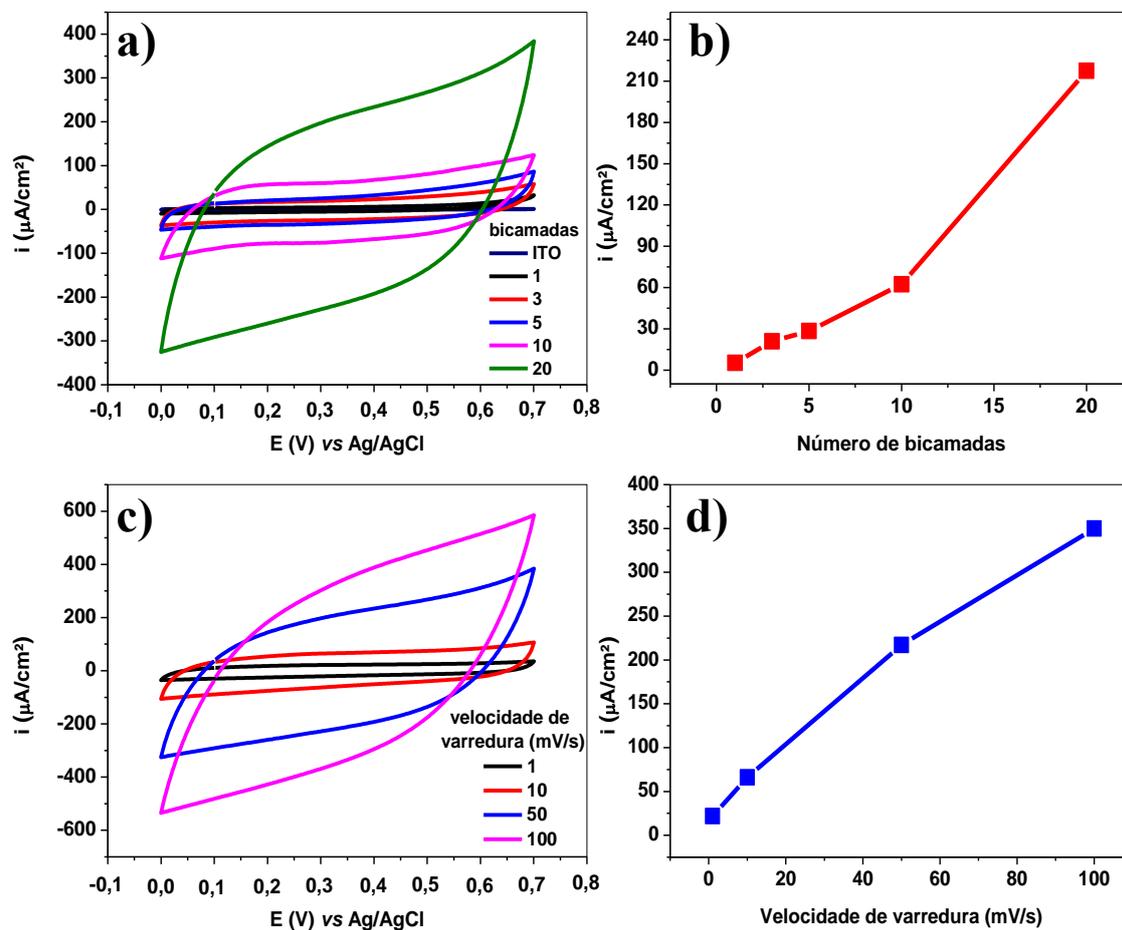
Tais características são importantes para aprimorar as propriedades de armazenamento de carga do filme, o que pode levar a eletrodos de supercapacitores com propriedades aprimoradas e melhor desempenho (LI; WEI, 2013). Vale ressaltar que o mesmo conjunto de imagens também foi analisado para filmes LbL PAH/rGO-MnO<sub>2</sub> contendo menor número de bicamadas. No entanto, é difícil observar a mesma distribuição homogênea de padrões de nanopartículas nas folhas de rGO devido à menor quantidade de MnO<sub>2</sub> incorporada ao filme.

#### 4.3 PROPRIEDADES ELETROQUÍMICAS DOS FILMES LbL PAH/rGO-MnO<sub>2</sub>

As propriedades eletrocapacitivas dos filmes LbL PAH/rGO-MnO<sub>2</sub> foram investigadas por CV, como apresentado na Figura 14. Os voltamogramas na Figura 14 (a) exibiram um perfil não-faradaico dos compostos dos filmes dentro de uma janela de potencial de 0,0 V a 0,7 V *vs.* Ag/AgCl, apontando para um sistema de armazenamento de energia tipicamente conduzido pela dupla camada elétrica (XU *et al.*, 2017; YANG *et al.*, 2017; ZHANG *et al.*, 2017). Além disso, pode-se observar um aumento progressivo da densidade de corrente até a décima bicamada e, em seguida, um aumento abrupto para a vigésima, indicando que o mecanismo de transporte de carga depende do número de bicamadas. Esse comportamento é desejado e pode estar associado à maior quantidade de material e da área superficial dos filmes, como mostrado pelas imagens do FEG-SEM na Figura 13. Mais precisamente, a Figura 14 (b) mostra uma correlação quase linear entre a densidade da corrente e a número de bicamadas até a vigésima bicamada, o que indica um acesso uniforme de carga pelas multicamadas do filme devido à deposição uniforme de cada bicamada (FÁVERO *et al.*, 2018; KWON *et al.*, 2017; LIU; YAN; XUE, 2013). Esse efeito concorda com os espectros de UV-VIS mostrados na Figura 12 para monitorar a formação com a morfologia do filme, na qual a incidência de regiões estriadas das bicamadas sobre a superfície (ver Figura 13) aumenta a rugosidade e expõe sua superfície interna por entre as camadas de rGO-MnO<sub>2</sub>, facilitando a transferência de carga através das multicamadas para a superfície do eletrodo e, portanto, aumentando o sinal de corrente nas curvas de CV (FÁVERO *et al.*, 2018; KWON *et al.*, 2017; LIU; YAN; XUE, 2013).

Estes resultados estão de acordo quando são esperados filmes com maiores capacitâncias (LIU *et al.*, 2012). É importante notar que, em termos de resposta à densidade de corrente, o filme LbL PAH/rGO-MnO<sub>2</sub> foi significativamente superior quando comparado com diferentes arranjos LbL combinando PAH, GO, rGO e MnO<sub>2</sub>. Esse comportamento prova a escolha da arquitetura de filme usada e as vantagens de usar o método LbL para obter nanoestruturas com melhores propriedades elétricas. Além disso, vale ressaltar que a crescente linearidade entre a densidade de corrente e o número de bicamadas não é regular para bicamadas maiores que vinte, o que pode sugerir que o mecanismo de transporte de carga possa ser dificultado, pois o filme LbL se torna mais espesso. A Figura 14 (c) apresenta CVs com perfis semelhantes aos da Figura 14 (a) para um filme LbL de 20 bicamadas PAH/rGO-MnO<sub>2</sub> em diferentes velocidades de varredura. A correlação linear entre o aumento da densidade de corrente e a velocidade de varredura (mostrada na Figura 14 (d)) confirma um mecanismo de armazenamento de energia por dupla camada elétrica. As mudanças graduais na forma das curvas CV com uma pequena inclinação à medida que a velocidade de varredura aumenta são causadas pela cinética da transferência de carga no filme. Esse comportamento praticamente não é observado para valores mais baixos devido ao maior tempo de adsorção ou difusão de íons através do filme (CHEN *et al.*, 2017; FÁVERO *et al.*, 2018; FRACKOWIAK; BEGUIN, 2001; LIU *et al.*, 2012; LIU; YAN; XUE, 2013; XU *et al.*, 2015; YANG *et al.*, 2017; ZHANG *et al.*, 2017). Vale ressaltar que o mesmo procedimento para realizar as medições de CV exibidas na Figura 14 (c) também foi aplicado a outros filmes LbL com diferentes bicamadas.

Figura 14 - (a) CVs de filmes LbL PAH/rGO-MnO<sub>2</sub> com número diferente de bicamadas a 50 mV/s. (b) Correlação entre o número de bicamadas e a densidade de corrente dos filmes a 0,35 V. (c) CVs para um Filme LbL de 20 bicamadas em diferentes velocidades de varredura e (d) a relação entre a velocidade de varredura e a densidade de corrente em 0,35 V para um filme LbL de 20 bicamadas



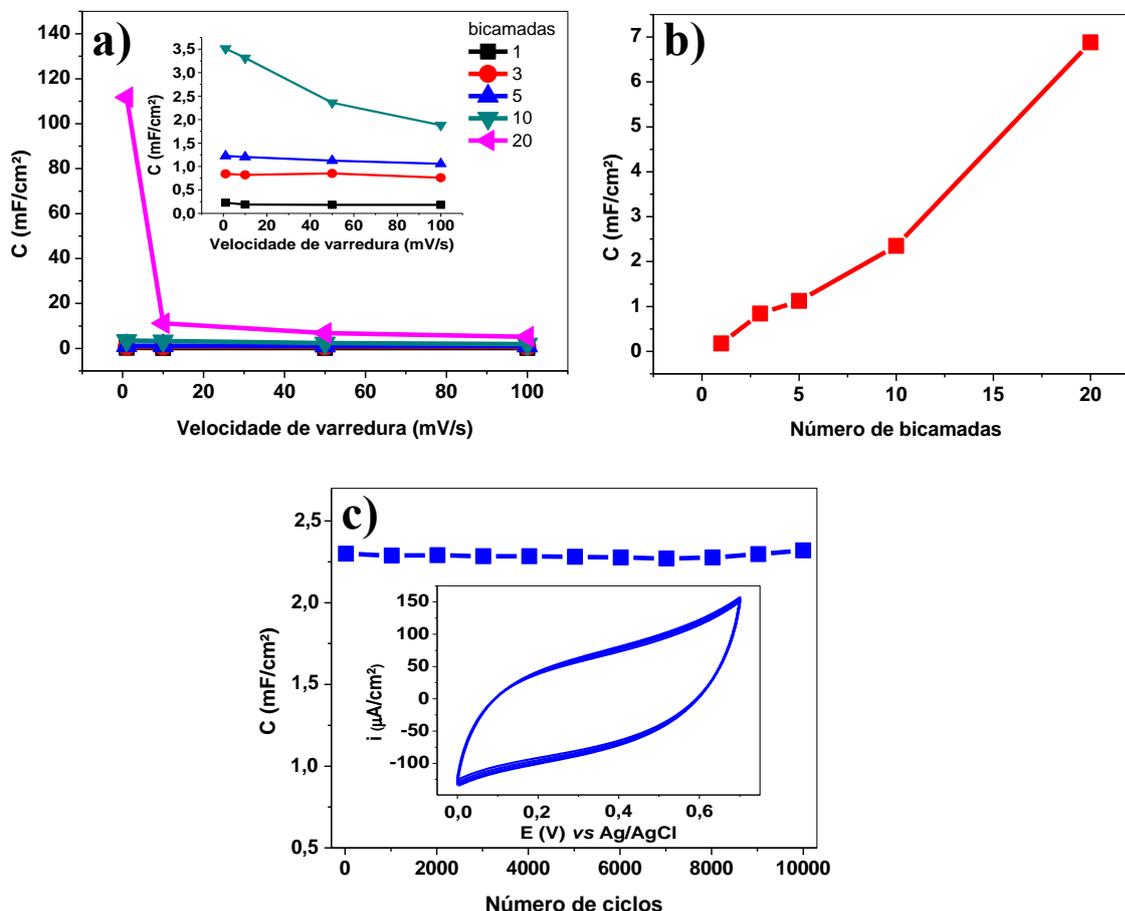
Fonte: Do Autor, 2021

A Figura 15 mostra a investigação da capacitância por área para os filmes automontados PAH/rGO-MnO<sub>2</sub>, que foi determinada a partir das curvas de CV de acordo com a Equação matemática (1). Considerou-se a área geométrica dos eletrodos e a capacitância da área foi avaliada em  $\text{mF}/\text{cm}^2$ , que é uma medição mais apropriada para eletrodos supercapacitores baseados em filmes ultrafinos (KWON *et al.*, 2017; LIU; YAN; XUE, 2013; FÁVERO *et al.*, 2018). A Figura 15 (a) mostra variações na capacitância por área dos filmes LbL PAH/rGO-MnO<sub>2</sub> em diferentes velocidades de varredura. Em geral, a correlação entre a diminuição da capacitância e o aumento da

velocidade de varredura (de 1 mV/s a 100 mV/s) pode ser explicada pelo curto período para difusão e adsorção de íons no filme, o que é facilitado em baixos valores de velocidade. Nesse sentido, a forte atenuação na capacitância da área entre 1 mV/s e 10 mV/s para o filme LbL de 20 bicamadas pode ser correlacionada pelo maior número de bicamadas, particularmente as camadas de PAH. O aumento da bicamada polimérica no filme pode dificultar o mecanismo de transferência de carga através das bicamadas. Esse efeito é corroborado pela quase não atenuação observada para filmes com número de bicamadas inferiores, como mostrado na inserção da Figura 15 (a). Dessa maneira, a capacitância por área mais alta foi alcançada para todos os filmes a 1 mV/s.

Uma correlação quase linear dos valores de capacitância por área e do número de bicamadas é apresentada na Figura 15 (b). Essa relação indica um comportamento capacitivo ideal dos filmes que está associado à densidade de corrente representada na Figura 14 (b) e à deposição homogênea das bicamadas sobre a superfície do eletrodo. Portanto, os resultados revelam que o filme nanoestruturado de PAH/rGO-MnO<sub>2</sub> LbL com 20 bicamadas exibe um alto valor de capacitância por área de 112 mF/cm<sup>2</sup> a 1 mV/s. Esse valor de capacitância é uma ordem de magnitude superior a outros sistemas LbL que calcularam a capacitância por área das curvas CV de filmes ultrafinos (FÁVERO *et al.*, 2018; KWON *et al.*, 2017; LIU; YAN; XUE, 2013), demonstrando a superioridade das propriedades eletrocapacitivas e o potencial de aplicação do filme LbL PAH/rGO-MnO<sub>2</sub> como eletrodo supercapacitor. A grande estabilidade dos filmes foi evidenciada após a realização de 10.000 ciclos contínuos a uma velocidade de varredura de 100 mV/s, como mostrado na Figura 15 (c). Durante esse processo, o filme PAH/rGO-MnO<sub>2</sub> LbL revelou um excelente desempenho de retenção capacitiva com perdas de capacitância de apenas 1% do valor inicial. Esse recurso é interessante, pois é possível prever aplicações em eletrônicos flexíveis e dispositivos vestíveis.

Figura 15 - Relação da capacitância por área com (a) velocidade de varredura, (b) número de bicamadas a 50 mV/s e (c) estabilidade de ciclos para o filme LbL PAH/rGO-MnO<sub>2</sub>.  
*Inset:* 10000 CVs a 100 mV/s para um filme LbL de 20 bicamadas

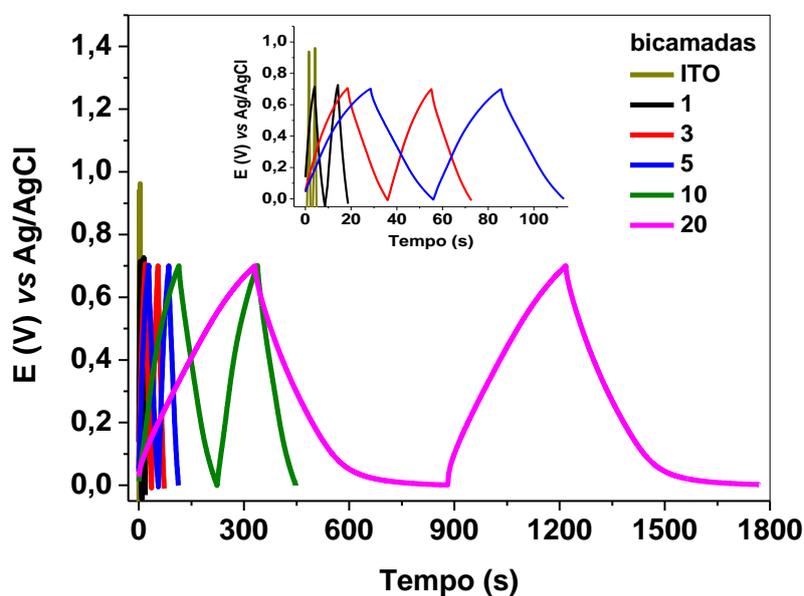


Fonte: Do Autor, 2021

Outra caracterização importante avaliada para as propriedades eletroquímicas do filme LbL PAH/rGO-MnO<sub>2</sub> foram as medidas de carga e descarga galvanostática, como mostra a Figura 16. Este teste também permite calcular a capacitância específica do supercapacitor em condições que a corrente é mantida constante. Diferentemente da capacitância calculada a partir das curvas CV (Eq. (1)), esta última é geralmente determinada levando em consideração o tempo de descarga e a massa do filme, conforme descrito na Eq. (2) (LIU; YAN; XUE, 2013). A quantidade média de massa depositada por cada bicamada foi estimada em ca. 250 ng e o melhor desempenho para um tempo de descarga mais longo ocorreram a uma corrente de  $4,85 \times 10^{-6}$  A, levando a uma corrente de ca. 1 A/g. As curvas apresentaram uma forma triangular que foi mais bem visualizada

para filmes com maior número de bicamadas. Esse resultado sugere o comportamento capacitivo ideal e a reversibilidade eletroquímica dos filmes LbL. Este último é suportado com a caracterização CV mostrada na Figura 15. O tempo do processo de carga e descarga aumentou significativamente de 9 segundos para um filme de 1 bicamada até 600 segundos para um filme de 20 bicamadas (veja a Fig. 8). Para este último, o valor da capacitância específica exibida era de 460 F/g. Esse valor foi cerca de 1,5 vezes maior em comparação com o filme de 10 bicamadas (310 F/g). Esses resultados estão de acordo com outros estudos (DONG *et al.*, 2012; KWON *et al.*, 2017; LIU; YAN; XUE, 2013; SHAKIR *et al.*, 2014) que investigaram filmes LbL baseados em supercapacitores, bem como demonstram que as propriedades e o desempenho aprimorados de eletrodos modificados podem ser otimizados de acordo com o número de bicamadas.

Figura 16 - Curvas de carga e descarga galvanostática para filmes LbL PAH/rGO-MnO<sub>2</sub> com diferente número de bicamadas na corrente de  $4,85 \times 10^{-6}$  A. *Inset*: Zoom da região que mostra curvas curtas de tempo de descarga de carga de filmes LbL com 1, 3 e 5 bicamadas



Fonte: Do Autor, 2021

Vale ressaltar que o mesmo processo eletroquímico foi realizado para todos os filmes LbL com diferentes números de bicamadas. Além disso, para comparar os

resultados alcançados com o sistema de filmes LbL PAH/rGO-MnO<sub>2</sub>, as amostras de rGO e MnO<sub>2</sub> foram preparadas separadamente como eletrodos. Esses filmes exibiram um sinal de baixa corrente, o que leva a um desempenho capacitivo mais baixo. Esses comportamentos mostram que o arranjo de materiais usando a técnica LbL também permite fabricar filmes com propriedades eletrocapacitivas adequadas. Em particular, a melhoria nas propriedades dos filmes LbL PAH/rGO-MnO<sub>2</sub> pode estar associada a um efeito sinérgico da interação dos materiais do filme causado pela arquitetura nanoestruturada. Esse efeito forneceu aos eletrodos supercapacitores alta capacitância relacionada com a área do eletrodo e a massa de filme depositada, além de alto desempenho de retenção capacitiva e alto tempo de carga e descarga para um filme de 20 bicamadas.

Comparando com outros eletrodos de supercapacitores da literatura compostos por nanocompósitos de grafeno/MnO<sub>2</sub>, os filmes LbL PAH/rGO-MnO<sub>2</sub> exibiram melhores propriedades eletrocapacitivas em termos de capacitância e estabilidade de ciclos em condições experimentais semelhantes, como resumido na Tabela 1. Esses resultados evidenciam que o sistema de filmes LbL PAH/rGO-MnO<sub>2</sub> apresenta desempenho superior significativo não apenas em comparação com outros sistemas LbL (OLIVEIRA JUNIOR *et al.*, 2014; WU *et al.*, 2010; ZHANG; JIANG; ZHAO, 2011; LUAN *et al.*, 2017; HALDORAI *et al.*, 2016; DING *et al.*, 2017; GHASEMI; HOSSEINI; BOORE-TALARI, 2018; GHASEMI; HOSSEINZADEH; JAFARI, 2015), mas também com outro método de modificação de eletrodos, como por exemplo a coprecipitação eletrostática (HALDORAI *et al.*, 2016) e o revestimento por *spray* (LI *et al.*, 2014; SAWANGPHRUK *et al.*, 2013). Essa comparação demonstra a viabilidade do emprego do sistema nanoestruturado PAH/rGO-MnO<sub>2</sub> como eletrodo supercapacitor para aplicações no armazenamento de energia.

Tabela 1 - Dados comparativos das propriedades eletroquímicas e condições experimentais para supercapacitores baseados em grafeno/MnO<sub>2</sub>

Capacitância (F/g)	Condição experimental	Retenção da capacitância (%)	Composição	Método de preparação	Referência
31	0,5 A/g	79 (1000 ciclos)	Nanofios de MnO <sub>2</sub> e grafeno	Filtração à vácuo	CHEN <i>et al.</i> , 2017

<b>188</b>	0,25 A/g	89 (1000 ciclos)	rGO funcionalizado e nanosheets de MnO <sub>2</sub>	Coprecipitação Electrostatica	DONG <i>et al.</i> , 2012
<b>191</b>	20 A/g	96,6 (20000 ciclos)	rGO, MnO <sub>2</sub> , negro de acetileno e fluoreto de polivinilideno para um substrato de aço inoxidável	Coating	SHAKIR <i>et al.</i> , 2014
<b>228</b>	25 A/g	93 (10000 ciclos)	rGO, MnO <sub>2</sub> em uma membrana de filtro	Filtração à vácuo	WU <i>et al.</i> , 2010
<b>246</b>	0,5 A/g	93 (1000 ciclos)	rGO e nanoflores de MnO <sub>2</sub> em substrato de níquel	LbL	ZHANG; JIANG; ZHAO, 2011
<b>267</b>	0,25 A/g	89,5 (1000 ciclos)	rGO e MnO <sub>2</sub> em um substrato de níquel	Spray-coating	LUAN <i>et al.</i> , 2017
<b>375</b>	1 A/g	93 (500 ciclos)	rGO e MnO <sub>2</sub> colados em um aço inoxidável	Coprecipitação eletrostática	HALDORAI <i>et al.</i> , 2016
<b>392</b>	1 A/g	87 (1200 ciclos)	rGO e MnO <sub>2</sub> em ácido inoxidável	Deposição eletroforética	DING <i>et al.</i> , 2017
<b>393</b>	0,1 A/g	98,5 (2000 ciclos)	rGO e MnO <sub>2</sub> revestindo um papel flexível de fibra de carbono	Spray-coating	SAWANGPHRUK <i>et al.</i> , 2013
<b>460</b>	1 A/g	99 (10000 ciclos)	PAH e rGO- MnO <sub>2</sub> em ITO	LbL	Este trabalho

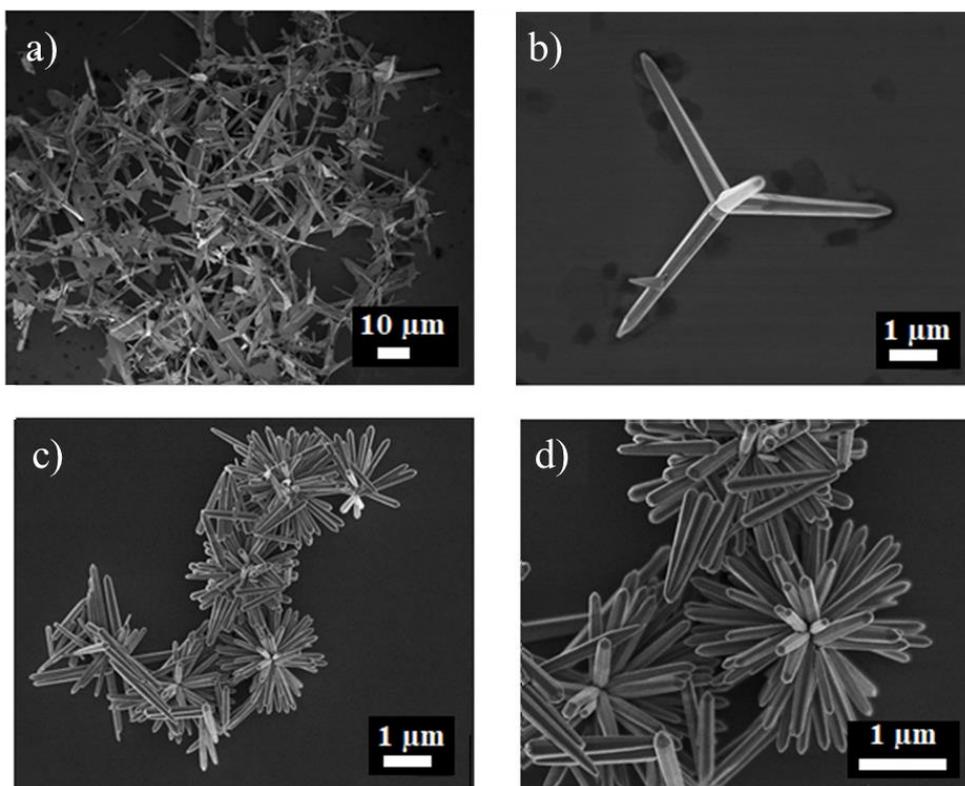
Fonte: Elaborado pelo Autor, 2021

## CAPÍTULO 5 - FILMES AUTOMONTADOS DE PAH/rGO-ZnO

### 5.1 CARACTERIZAÇÃO DAS NANOESTRUTURAS DE ZnO

Neste capítulo, são mostrados resultados das investigações de filmes compostos por PAH, rGO e ZnO. Os óxidos de zinco tetrapé e estrela foram chamados dessa maneira devido ao formato das nanopartículas (SILVA; ORLANDI, 2016). Os principais diferenciais das duas nanoestruturas são tamanhos e morfologias. O ZnO tetrapé tem como morfologia principal os tetrápodes e suas extremidades apontadas, a partir das quais podem crescer fios com diâmetros menores que 100 nm. Algumas placas de ZnO também podem ser vistas no emaranhado de tetrápodes (Figura 17 (a, b)). A nanoestrutura chamada estrela, é composta por hastes, com uma seção hexagonal de diâmetro da ordem de 150 nm, conectada em um centro comum, formando uma morfologia de estrela (Figura 17 (c, d)). Mais detalhes da caracterização podem ser encontrados no trabalho de Silva e Orlandi (2016).

Figura 17 - Imagens FEG-SEM de ZnO (a) e (b) tetrapé, (c) e (d) estrela

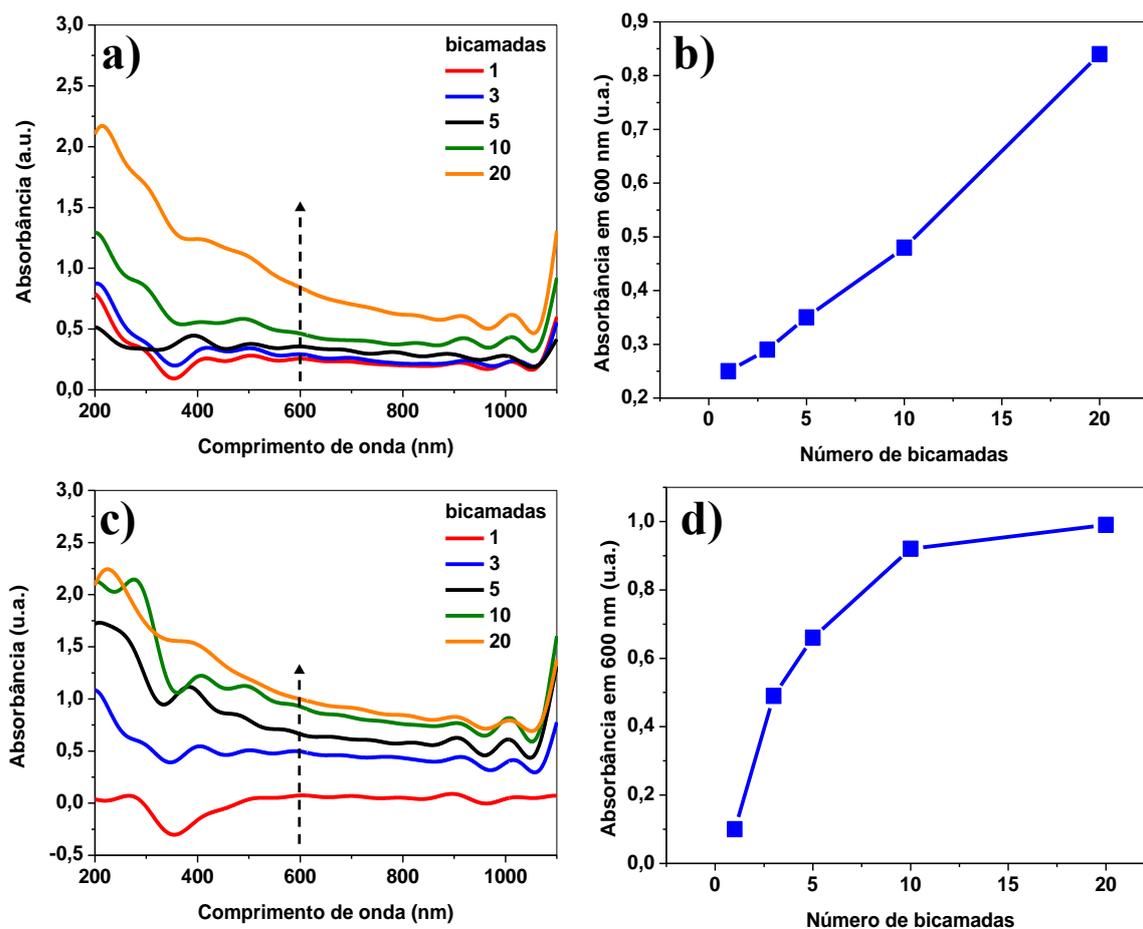


Fonte: Do Autor, 2021

## 5.2 CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES LbL PAH/rGO-ZnO

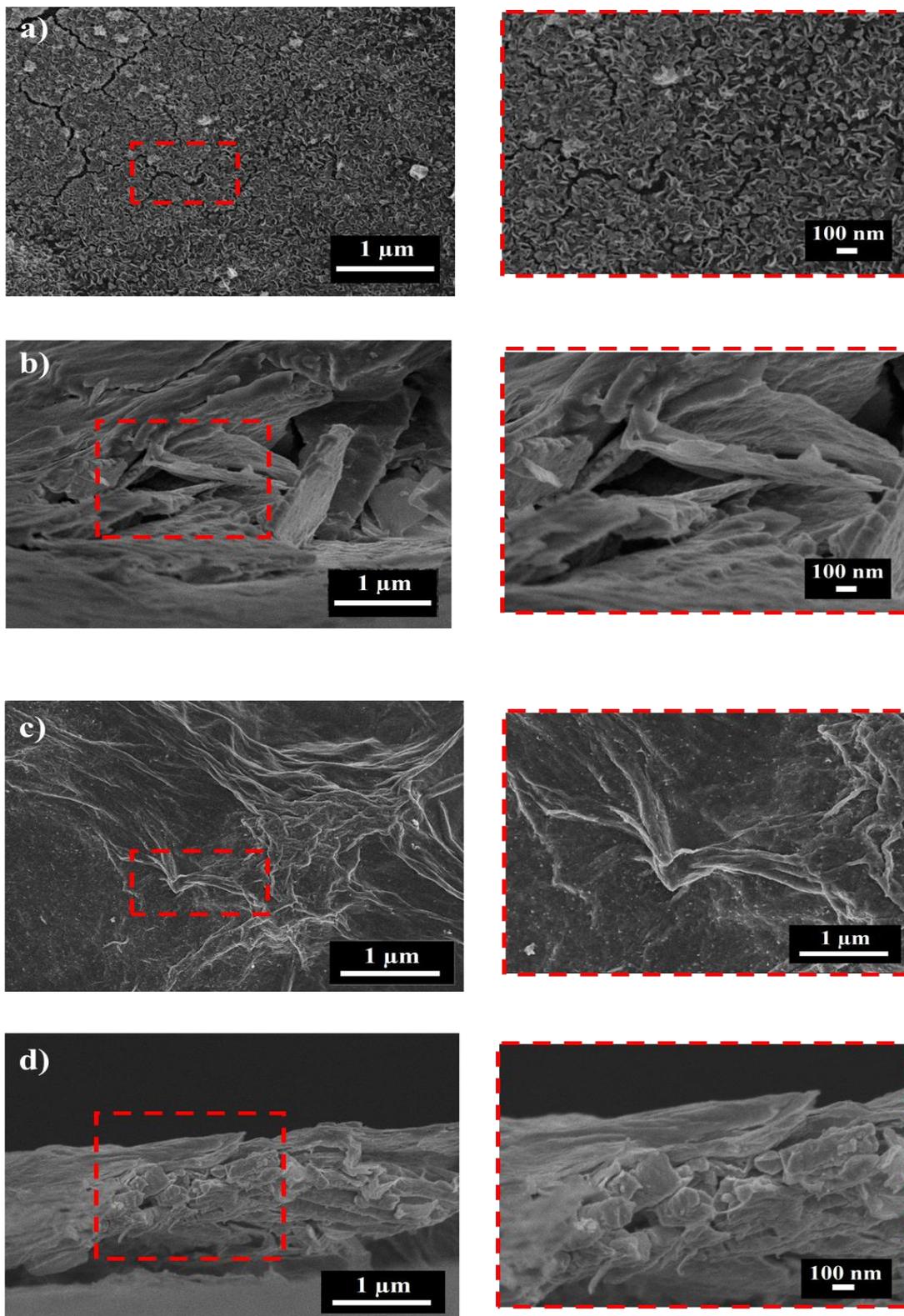
A microscopia na região do UV-VIS mostrou um aumento gradual dos filmes à medida que aumentou o número de bicamadas (ver Figura 18). Apesar de não haver uma banda específica, comportamento característico de filmes automontados, observou-se um aumento gradual da absorbância, indicando crescimento uniforme do filme (SIQUEIRA JUNIOR *et al.*, 2008). A saturação em 20 bicamadas, como é possível observar na Figura 18 (d), provavelmente ocorre porque as estruturas observadas na Figura 17 formam aglomerados, que juntamente com folhas de grafeno, saturaram a superfície da ITO para adsorção de novas bicamadas.

Figura 18 - Espectros UV-VIS dos filmes LbL de PAH/rGO-ZnO (a) tetrapé e (c) estrela com diferentes números de bicamadas (de 1 a 20), e (b) e (d) sua respectiva correlação linear entre absorbância em 600 nm e o número de bicamadas



A partir das análises de FEG-SEM dos filmes de 20 bicamadas, foi observada a interação entre as folhas de grafeno e o óxido de zinco. Na Figura 19, nota-se que as partículas estão mais uniformemente distribuídas por toda a estrutura do sistema ZnO estrela, enquanto no ZnO tetrapod formam-se espécies de aglomerados em regiões específicas da superfície do ITO. Em ambos os casos, as folhas de grafeno estão levemente enrugadas devido à presença de nanopartículas do óxido metálico (ZnO) entre elas. Nas duas imagens dos filmes na posição transversal (Figura 19 (b) e (d)), as nanopartículas estão localizadas por entre as folhas de rGO, aumentando a área superficial dos filmes, crucial para o aumento da capacitância (LI; WEI, 2013). O mesmo conjunto de imagens foi analisado para filmes com menor número de bicamadas, porém é difícil observar a mesma distribuição homogênea de padrões de nanopartículas nas folhas de rGO devido à pequena quantidade de óxido de zinco incorporada ao filme.

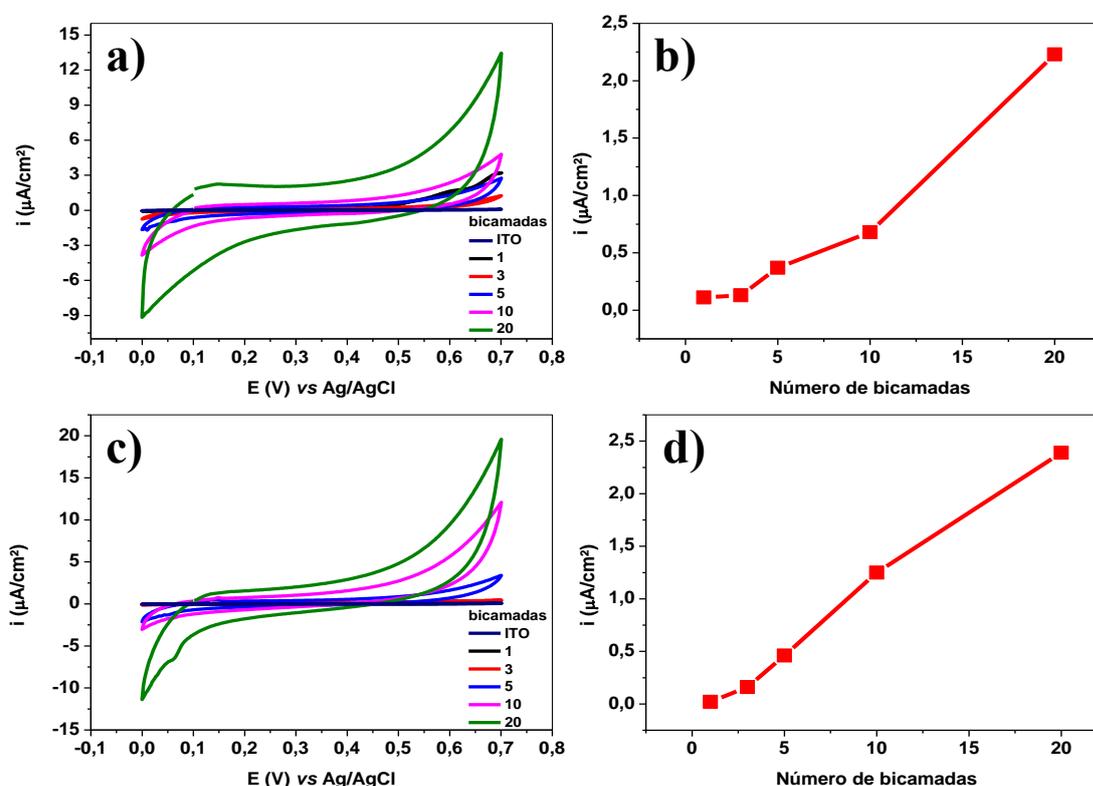
Figura 19 - Imagens FEG-SEM da superfície dos filmes LbL de 20 bicamadas PAH/rGO-ZnO (a) tetrapé e (c) estrela, seguidas por suas respectivas imagens na posição transversal do filme (b) e (d), ampliada da região indicada (quadrado tracejado em vermelho)



### 5.3 PROPRIEDADES ELETROQUÍMICAS DOS FILMES LbL PAH/rGO-ZnO

As CVs dos filmes indicaram um aumento nas respectivas correntes e capacitâncias (Figura 20), que representam um crescimento uniforme dos filmes, corroborando com os dados do espectro na região do UV-VIS da Figura 18. Além disso, é um indicativo que os íons do eletrólito estão com acessibilidade uniforme através das camadas. Com o aumento do número de bicamadas, e por consequência um aumento da quantidade dos materiais constituintes, houve uma inclinação das CVs por conta do aumento da resistência, comportamento que pode ser atribuído principalmente ao aumento da quantidade de PAH na estrutura do filme (FÁVERO *et al.*, 2018). As formas retangulares observadas nas CVs no intervalo de potencial compreendido entre 0 a 0,7 V (*vs.* Ag/AgCl) indicam que o armazenamento de energia do eletrodo ocorre por dupla camada elétrica (XU *et al.*, 2017; YANG *et al.*, 2017; ZHANG *et al.*, 2017).

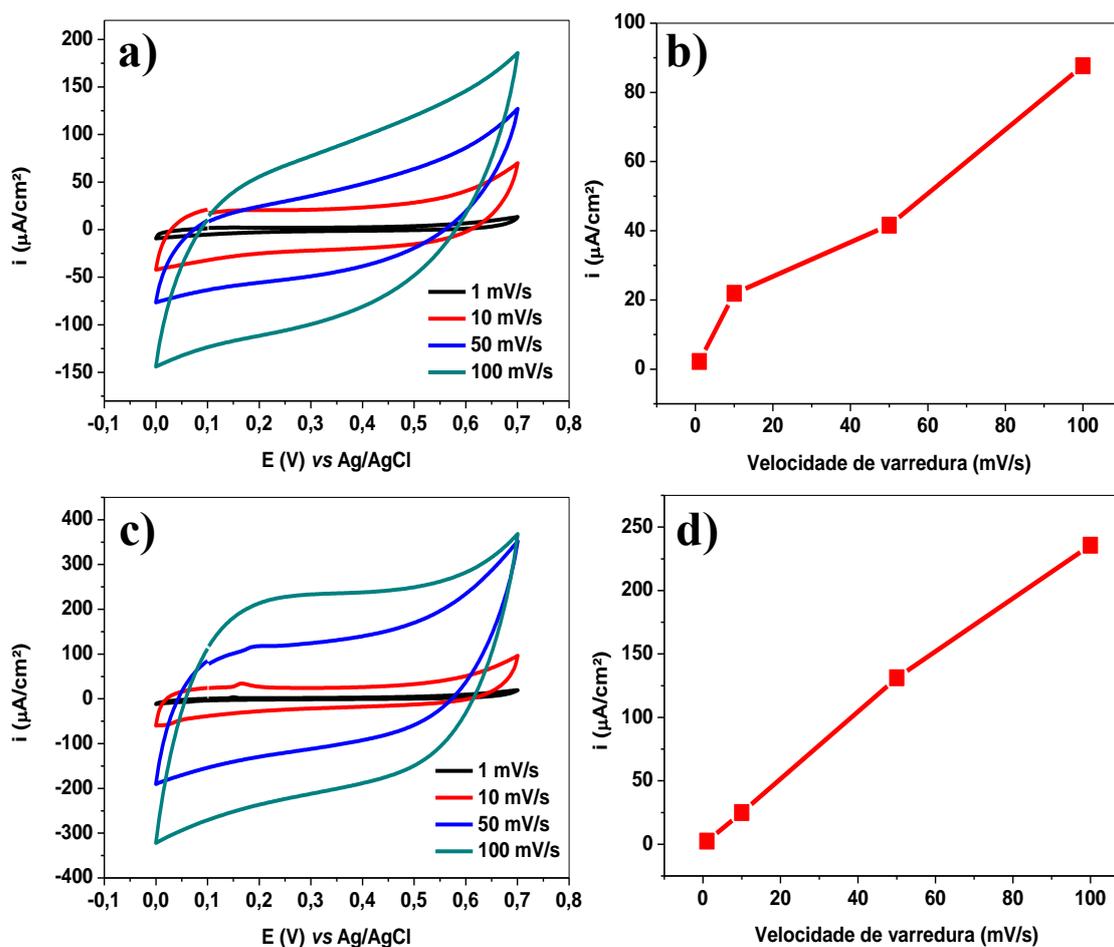
Figura 20 - CVs dos filmes LbL PAH/rGO-ZnO (a) tetrapé e (c) estrela com diferentes números de bicamadas a 1 mV/s e (b) e (d) suas respectivas correlações entre o número de bicamadas e a densidade de corrente em 0,35 V para os filmes de 20 bicamadas



Fonte: Do Autor, 2021

A partir dos formatos das CVs (Figura 21 (a) e (c)), pode-se afirmar que o mecanismo de armazenamento de energia foi por dupla camada elétrica, com aumento de corrente observada à medida que se aumentou a velocidade de varredura (Figura 21 (b) e (d)). Não houve nenhuma mudança significativa nas formas das curvas, indicando que a estrutura permitiu acesso uniforme dos íons do eletrólito, mesmo em velocidades de varredura mais elevadas (CHEN *et al.*, 2014). Por conta da saturação do crescimento dos filmes observada na Figura 18, foi decidido não estudar quantidades superiores a 20 bicamadas. A partir da Figura 21, ainda é importante notar que, mesmo a uma velocidade de 100 mV/s, os formatos das CVs ainda permaneceram próximo de retangular, o que indica um comportamento ideal de capacitor (FÁVERO *et al.*, 2018).

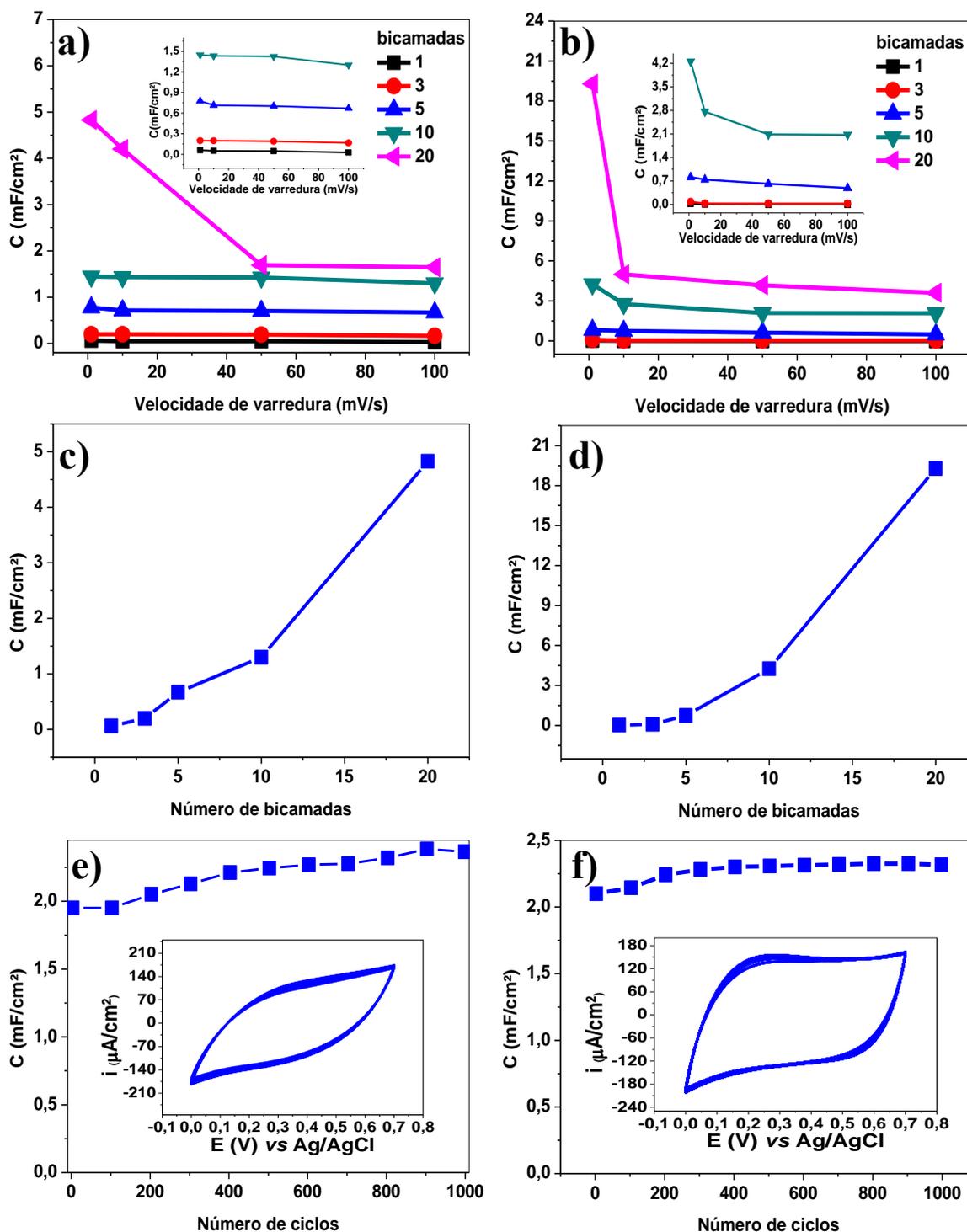
Figura 21 - CVs dos filmes LbL PAH/rGO-ZnO (a) tetrapé e (c) estrela de 20 bicamadas em diferentes velocidades, com as respectivas relações entre a corrente e a velocidade de varredura (b) e (d)



Observou-se uma diminuição nas capacitâncias à medida que a velocidade de varredura aumentou, efeito esperado devido à dificuldade dos íons de acessarem a estrutura em velocidades mais altas (Figura 22 (a) e (b)). As unidades de capacitância calculadas a partir das CVs foram em  $\text{mF}/\text{cm}^2$ , o que é mais apropriado para filmes ultrafinos (KAVITHA; GOPINATH; JOHN, 2015; KWON *et al.*, 2017). Os maiores valores foram obtidos para filmes de 20 bicamadas em velocidade de varredura de  $1 \text{ mV}/\text{s}$ , com valores de  $5 \text{ mF}/\text{cm}^2$  e  $19 \text{ mF}/\text{cm}^2$  para filmes de ZnO tetrapé e estrela, respectivamente. Esses valores são promissores e, inclusive, mais altos que estudos anteriores do grupo envolvendo nanoestruturas de ZnO e nanotubos de carbono (FÁVERO *et al.*, 2018).

É possível observar um decréscimo acentuado na capacitância em velocidades compreendidas entre  $1$  e  $10 \text{ mV}/\text{s}$ , provavelmente devido à presença de PAH. Sua estrutura isolante pode dificultar o mecanismo de transferência de carga entre as camadas. Por esse motivo, esse comportamento é observado com maior intensidade no filme de 20 bicamadas. Uma correlação quase linear dos valores de capacitância por área e do número de bicamadas é apresentada na Figura 22 (c) e (d). Essa relação indica um comportamento capacitivo quase ideal dos filmes, estando associado à densidade de corrente representada na Figura 20 (b) e (d) e à deposição homogênea das bicamadas sobre a superfície do eletrodo. Na Figura 22 (e) e (f), percebe-se que os filmes permaneceram estáveis, mesmo quando submetidos a 10.000 ciclos a uma velocidade de varredura de  $100 \text{ mV}/\text{s}$ , sem perda da capacitância inicial. O pequeno aumento inicial observado nos valores de capacitância pode ser atribuído à difusão dos cátions do eletrólito presos na estrutura que se espalham gradualmente pela solução (DONG *et al.*, 2012; SHI *et al.*, 2011).

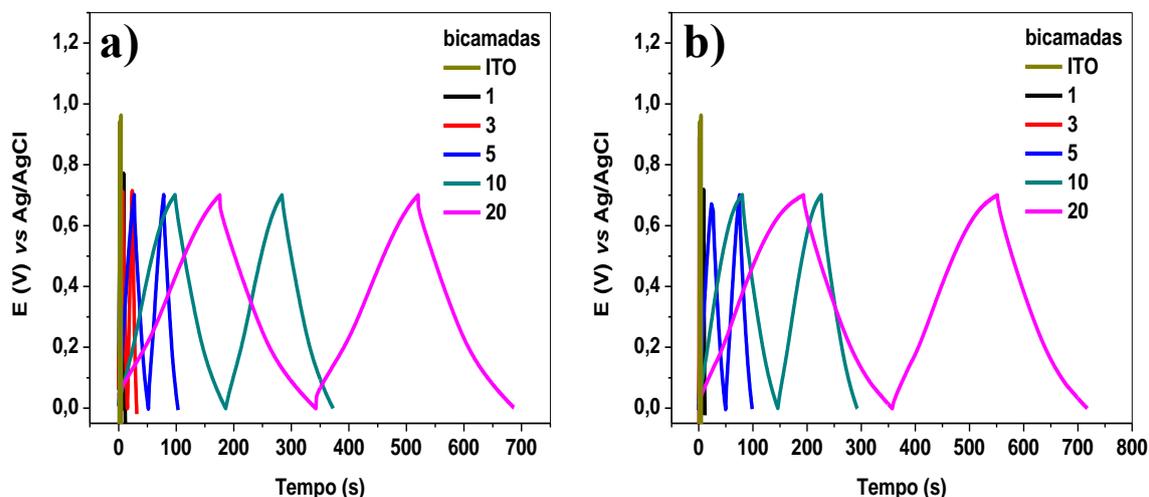
Figura 22 - Relação entre a capacitância específica e (a e b) a velocidade de varredura dos filmes LbL PAH/rGO-ZnO, número de bicamadas em 1 mV/s (c) e (d) e relação entre a capacitância e número de ciclos a 100 mV/s, (e) e (f) estabilidade de ciclos para os filmes LbL PAH/rGO-ZnO para ZnO tetrapé e estrela, respectivamente. *Inset:* 10000 CVs a 100 mV/s para um filme LbL de 20 bicamadas



As massas depositadas nos substratos foram estimadas utilizando microbalança de cristal de quartzo. Os valores utilizados nos cálculos de capacitância foram obtidos a partir de uma média de 10 bicamadas. Para os filmes de ZnO tetrapé, as médias obtidas foram de 420 ng por bicamada, enquanto os filmes de ZnO estrela são de 650 ng. Esses valores podem ser entendidos através de análises FEG-SEM da Figura 19. As estruturas tetrapés não atingem a mesma massa de óxido metálico em comparação com os filmes formados pela morfologia estrela, que ficam dispersos de forma mais homogênea por toda a estrutura do filme. Dessa maneira, a quantidade em massa de ZnO estrela depositada supera aquela observada para o ZnO tetrapé.

A carga e descarga galvanostática dos filmes é mostrada na Figura 23. Observa-se que o tempo aumentou com o crescimento do número de bicamadas. Para 20 bicamadas, o filme contendo ZnO tetrapé demorou 166 segundos para ser descarregado, o filme composto pelo ZnO estrela demorou 164 segundos. A partir da Eq. (2) e utilizando as massas determinadas pelas medidas de QCM, obteve-se capacitâncias de 137 e 87 F/g, respectivamente. Como tempo de descarga foi praticamente o mesmo para os dois sistemas, tem-se que a diferença de valores na capacitância é decorrente da quantidade de material depositada na formação dos filmes. Esse efeito mostra a vantagem de utilizar a técnica de automontagem uma vez que é possível ter o controle com maior precisão da massa depositada dos materiais na formação de filmes nanoestruturados. Isso foi comprovado ao comparar os dois sistemas de filmes LbL PAH/rGO-ZnO com eletrodos preparados somente com rGO ou com ZnO separados. Estes últimos exibiram baixa estabilidade mecânica (adesão) do material sobre o eletrodo de ITO, levando a um sinal de baixa corrente e, conseqüentemente, baixas capacitâncias. Isso também demonstra, portanto, que o aumento de capacitância dos filmes LbL está associada a um efeito sinérgico entre os materiais dispostos na arquitetura nanoestruturada de PAH/rGO-ZnO.

Figura 23 - Carga e descarga galvanostática dos filmes LbL PAH/rGO-ZnO contendo 1,3,5, 10 e 20 bicamadas para os sistemas contendo (a) tetrapés e (b) estrelas, em uma corrente de  $4,85 \times 10^{-6}$  A



Fonte: Do Autor, 2021

Os valores de capacitância observados são comparáveis com a literatura. Guo *et al.* (2011), por exemplo, relataram 70,7 F/g em um sistema usando deposição de vapor em PET. Usando o mesmo substrato e técnica, Huang *et al.* (2012) reportaram a melhor performance como sendo 96,1 F/g, enquanto Qin *et al.* (2014) obtiveram 140 F/g a 500 mV/s, usando uma espuma de níquel como substrato. Lu *et al.* (2011) usando irradiação de microondas, combinaram rGO e ZnO em um sistema que apresentou boa estabilidade, com 146 F/g a 2 mV/s. Subramani e Sathish (2019) estudaram a deposição química num sistema baseado em nanoflores de ZnO com e observaram 203 F/g a 1 A/g. Esses resultados, incluindo condições experimentais, retenção de capacitância e método de preparação, estão resumidos na Tabela 2.

Tabela 2 - Dados comparativos das propriedades eletroquímicas e condições experimentais para supercapacitores baseados em grafeno/ZnO

Capacitância (F/g)	Condição experimental	Retenção da capacitância (%)	Composição	Método de preparação	Referência
<b>70,7</b>	5 mV/s	Não informado	rGO e nanorods de ZnO em PET	Deposição química em fase de vapor	GUO <i>et al.</i> , 2011
<b>96,1</b>	5 mA	93 (10000 ciclos)	rGO e nanorods de ZnO em PET	LbL/deposição de vapor	HUANG <i>et al.</i> , 2012
<b>140</b>	500 mV/s	94 (2000 ciclos)	rGO e ZnO em espuma de Niquel	One-pot	QIN <i>et al.</i> , 2014
<b>146</b>	2 mV/s	100 (100 ciclos)	Grafeno e ZnO em grafite	Radiação microondas	LU <i>et al.</i> , 2011
<b>203</b>	1 A/g	98 (10000 ciclos)	rGO e nanoflores de ZnO em coletores de grafite	Decomposição química	SUBRAMANI; SATHISH, 2019
<b>230.5</b>	5 mV/s	89,76 (100 ciclos)	rGO e boro dopado com ZnO em subtrato combinado de grafite e polifluoretileno (PTFE)	Método hidrotérmico	ALVER; TANRIVERDI, 2016
<b>308</b>	1 A/g	93,5 (1500 ciclos)	rGO e ZnO em coletor de corrente de grafite	Método em duas etapas	CHEN <i>et al.</i> , 2011
<b>314</b>	5 mV/s	98 (1000 ciclos)	rGO decorado com nanopartículas de ZnO em carbono vítreo	Deposição química assistida por CO <sub>2</sub> supercrítico	HALDORAI; VOIT; SHIM, 2014
<b>472</b>	0,1 A/g	100 (700 ciclos)	rGO e nanorods de ZnO em aço inoxidável	Método térmico	CHAUDHARY <i>et al.</i> , 2019

---

<b>137</b>	0,6 A/g	100 (10000 ciclos)	PAH, rGO-ZnO tetrapés em ITO	LbL	Este trabalho
------------	---------	-----------------------	---------------------------------	-----	---------------

---

Fonte: Elaborado pelo Autor, 2021

## CAPÍTULO 6 - FILMES AUTOMONTADOS DE PAH/rGO-MnO<sub>2</sub>-ZnO

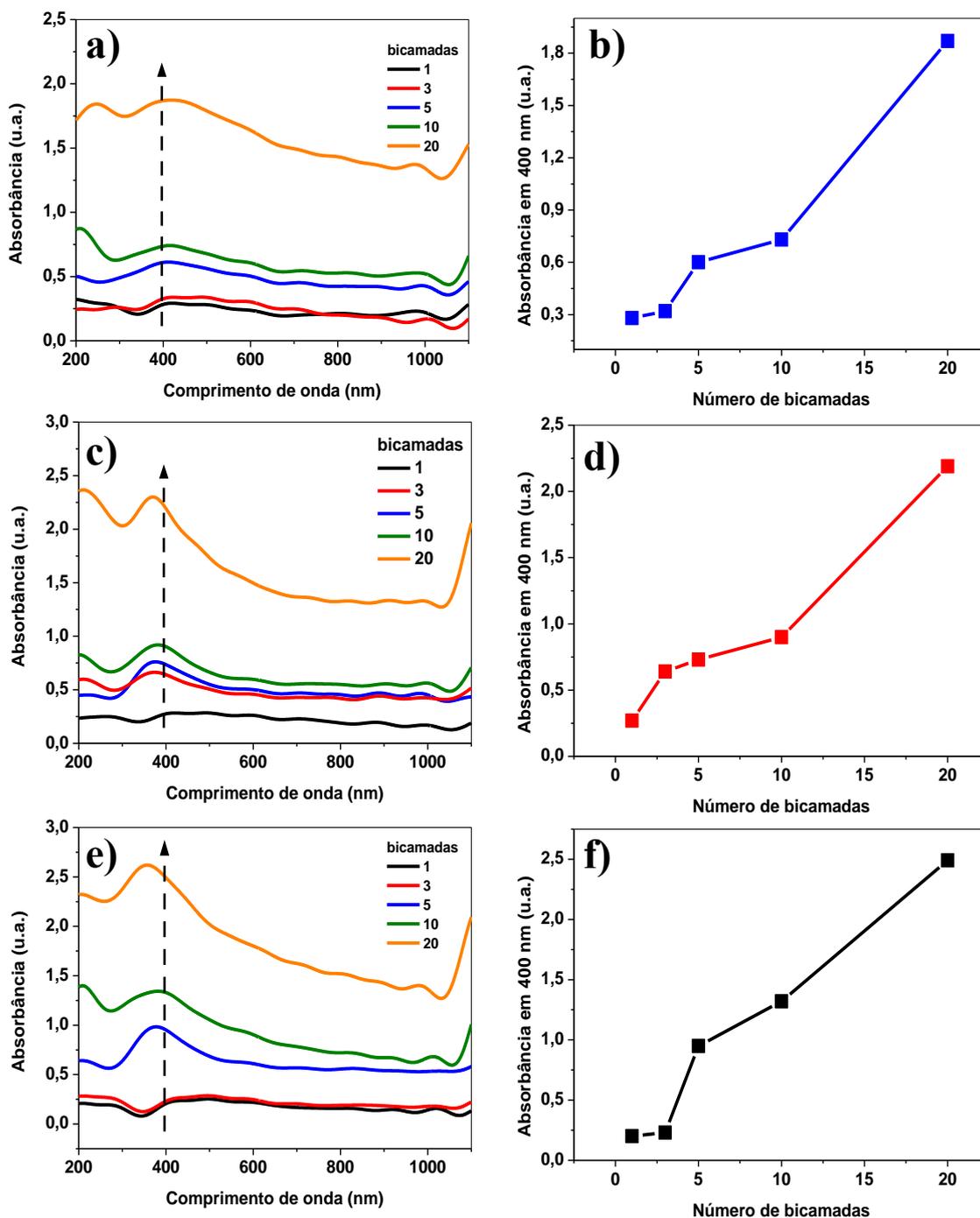
### 6.1 CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES LbL PAH/rGO-MnO<sub>2</sub>-ZnO

Neste estudo, foram produzidos filmes que combinavam PAH, rGO e os óxidos metálicos MnO<sub>2</sub> e ZnO. O ZnO utilizado nesse estudo foi o de morfologia estrela, por apresentar aspecto mais homogêneo e maior capacitância por área (veja o capítulo anterior). Foram estudados três tipos diferentes de filmes, variando apenas a quantidade de ZnO na solução de preparação. A concentração do sistema I foi de 0,05 mg/mL de ZnO, a do sistema II 0,25 mg/mL e a do sistema III foi de 0,50 mg/mL.

Assim como nos capítulos anteriores, foram estudados filmes LbL contendo 1,3,5,10 e 20 bicamadas. À medida que se aumentou a quantidade de bicamadas, o filme passou a apresentar uma coloração mais escura. Após a fabricação dos filmes, foram utilizados 10 ciclos de voltametria para redução do GO a rGO. Nos filmes de 20 bicamadas as correntes permaneceram estáveis a partir do oitavo ciclo, indicando que todo o GO foi convertido em rGO (GOLSHEIKH *et al.*, 2013; VILIAN *et al.*, 2015). Esse comportamento foi observado para os três sistemas contendo diferentes quantidades de ZnO desenvolvidos nesse estudo.

O crescimento dos filmes foi monitorado por espectroscopia na região do UV-VIS (Figura 24). No comprimento de onda 400 nm observa-se um ombro, que provavelmente faz referência as transições d-d de MnO<sub>2</sub> (KUMAR *et al.*, 2018; LI *et al.*, 2015). Pode ser visto na Figura 24 (b, d e f), na relação entre a absorbância em 400 nm e o número de bicamadas, que houve um aumento gradual à medida que aumentou o número de bicamadas dos filmes, indicando um crescimento uniforme (FÁVERO *et al.*, 2018; SIQUEIRA JUNIOR *et al.*, 2008). Há um aumento considerável na intensidade da banda quando a concentração de ZnO é maior (sistema III). Esse comportamento indica que a maior concentração de ZnO provavelmente favoreceu uma maior adsorção de materiais na superfície do ITO.

Figura 24 - Espectro na região do UV-VIS dos filmes LbL de PAH/rGO-MnO<sub>2</sub>-ZnO sistemas (a) I, (c) II e (e) III, com suas respectivas relações entre o número de bicamadas e absorbância no comprimento de onda de 400 nm (b), (d) e (f)

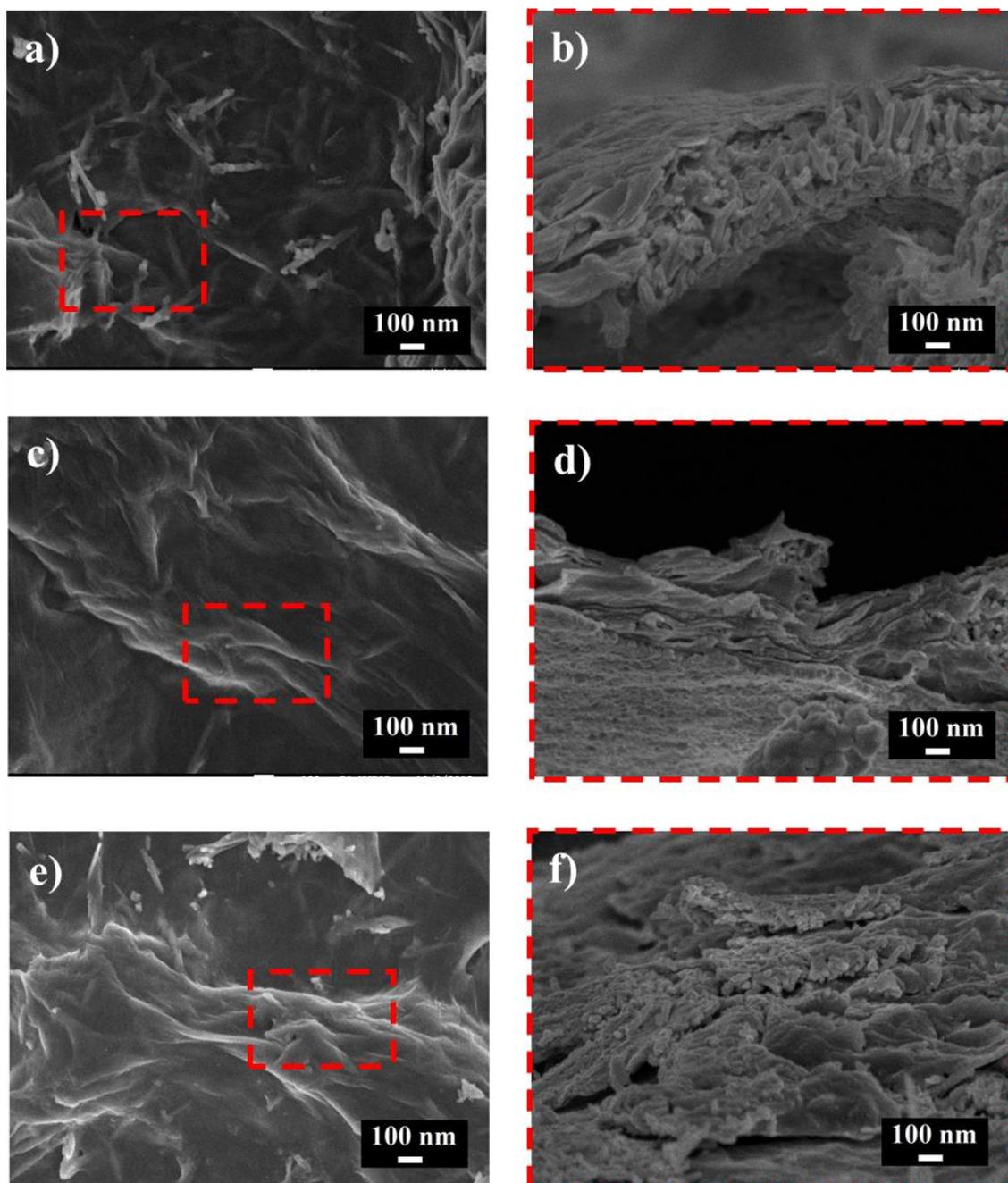


Fonte: Do Autor, 2021

A partir das imagens FEG-SEM dos filmes LbL de vinte bicamadas, é possível observar as nanopartículas de ZnO e MnO<sub>2</sub> com formatos de agulhas na parte superior

(Figura 25 (a), (c) e (e)). À medida que se aumentou a concentração de óxido de zinco, observou-se um maior número de nanopartículas na superfície do filme, indo de acordo com o aumento de absorvância observado na Figura 24. Observou-se também que para baixas quantidades de zinco menor foi o empacotamento das folhas de rGO (Figura 25 (b), (d) e (f)). Nas imagens obtidas na posição transversal dos filmes, as maiores áreas superficiais foram observadas em menores concentrações de ZnO. O aumento na área superficial foi causado principalmente pela presença de MnO<sub>2</sub>, promovendo maior espaçamento das folhas de grafeno. Sendo assim, quanto maior a presença de ZnO, mais as nanopartículas de manganês ficaram aglomeradas. O mesmo conjunto de imagens foi feito para filmes contendo menor número de bicamadas, porém foi difícil observar o mesmo padrão de distribuição homogênea mostrado para os filmes de 20 bicamadas.

Figura 25 - Imagens de FEG-SEM dos filmes automontados PAH/rGO-MnO<sub>2</sub>-ZnO. Imagens superficiais dos sistemas (a) I, (c) II e (e) III e as respectivas imagens transversais (b) I, (d) II e (f) III



Fonte: Do Autor, 2021

## 6.2 PROPRIEDADES ELETROQUÍMICAS DOS FILMES LbL PAH/rGO-MnO<sub>2</sub>-ZnO

Os voltamogramas cíclicos dos três sistemas PAH/rGO-MnO<sub>2</sub>-ZnO são apresentados na Figura 26. Observou-se um aumento das correntes e capacitâncias obtidas das CVs (ver Figura 27), indicando o crescimento uniforme dos filmes (FÁVERO *et al.*, 2018), resultado que corrobora com o comportamento observado nos espectros na região do UV-VIS da Figura 24. Os perfis voltamétricos retangulares na região compreendida entre 0 a 0,7 V (*vs* Ag/AgCl) indicam que nessas condições o armazenamento de energia ocorreu por dupla camada elétrica (XU *et al.*, 2017; YANG *et al.*, 2017; ZHANG *et al.*, 2017). A maior concentração de nanopartículas de ZnO influenciou na pequena inclinação dos voltamogramas provavelmente devido a maior resistência de transferência de carga causada pelo óxido de zinco. O aumento da resistência pode ser também observado a partir das correntes das CVs (Figura 26), que diminuiram à medida que se aumentou a concentração de ZnO.

Figura 26 - CVs dos filmes LbL PAH/rGO-MnO<sub>2</sub>-ZnO para os sistemas (a) I, (b) II e (c) III, com diferentes números de bicamadas. Velocidade de varredura: 1 mV/s

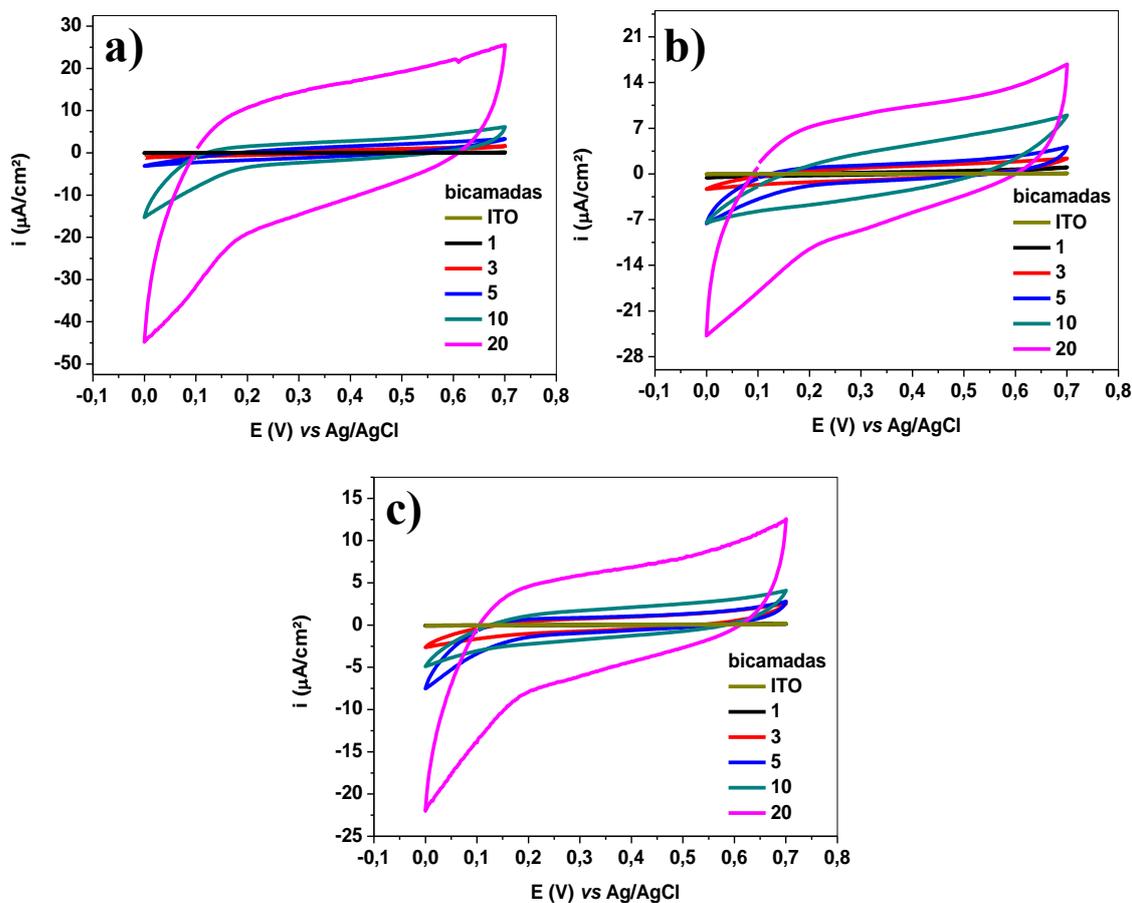
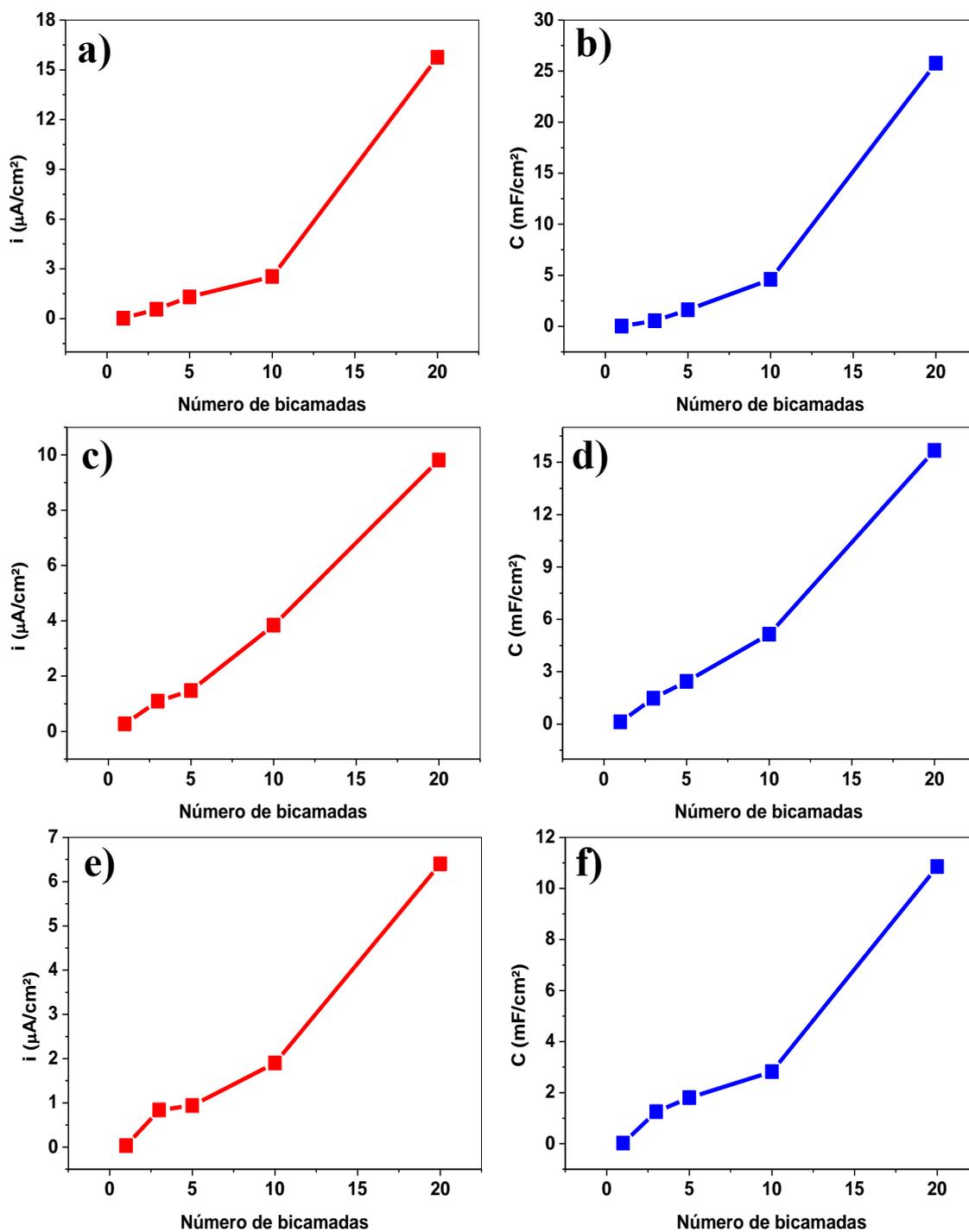


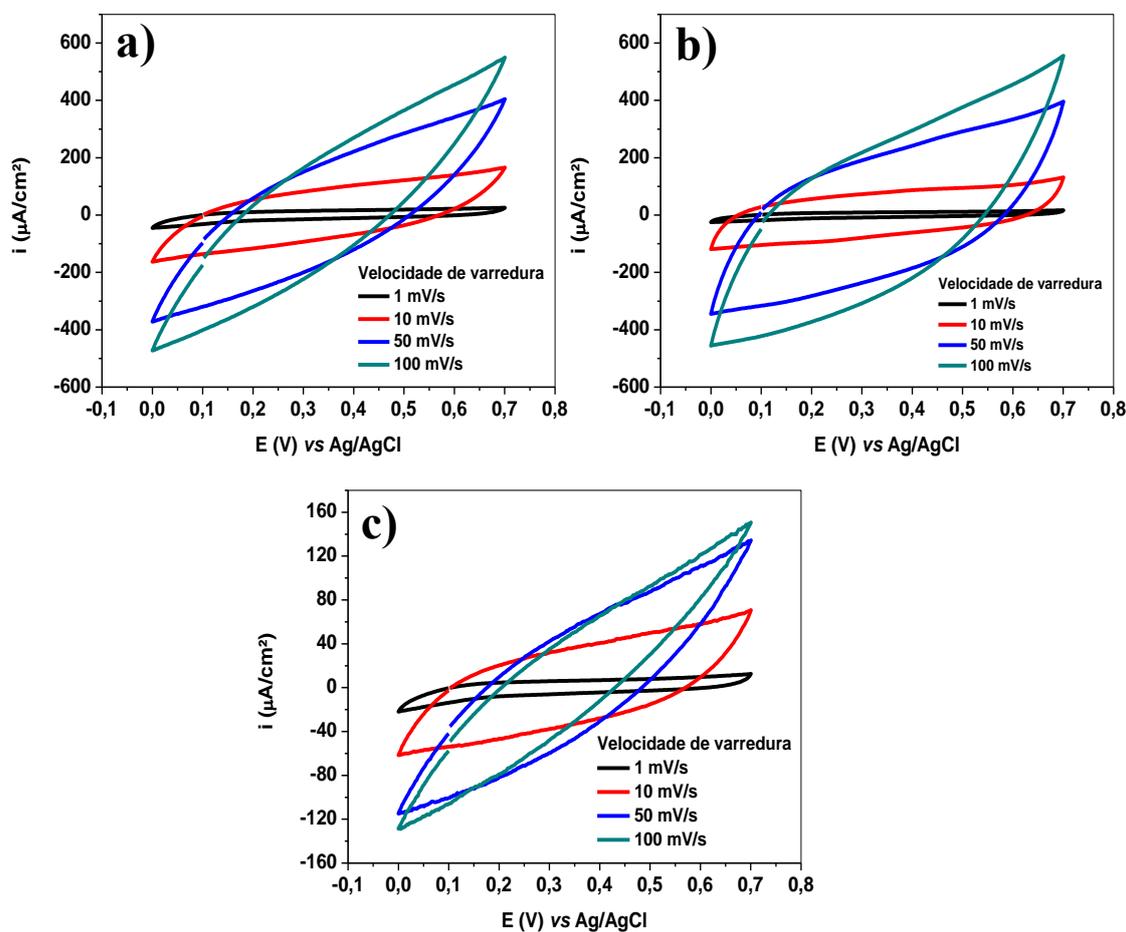
Figura 27 - Número de bicamadas dos filmes PAH/rGO-MnO<sub>2</sub>-ZnO em função da densidade de corrente (a), (c) e (e) e em função da capacitância específica (b), (d) e (f). Velocidade de varredura: 1 mV/s



Fonte: Do Autor, 2021

Os voltamogramas cíclicos para os filmes com 20 bicamadas em diferentes velocidades de varredura são apresentados na Figura 28. A maior inclinação das curvas referente aos três filmes provavelmente está relacionada com o aumento da resistividade causada pela presença de PAH (CHEN, SHIPEI *et al.*, 2017; FRACKOWIAK; BEGUIN, 2017). O voltamograma cíclico para o filme com maior concentração de ZnO é significativamente diferente em relação aos outros (Figura 28 (c)), comportamento causado pelo aumento mais acentuado da resistência desse filme (ALLAGUI *et al.*, 2016), conforme também observado nas curvas e gráficos das Figuras 26 e 27.

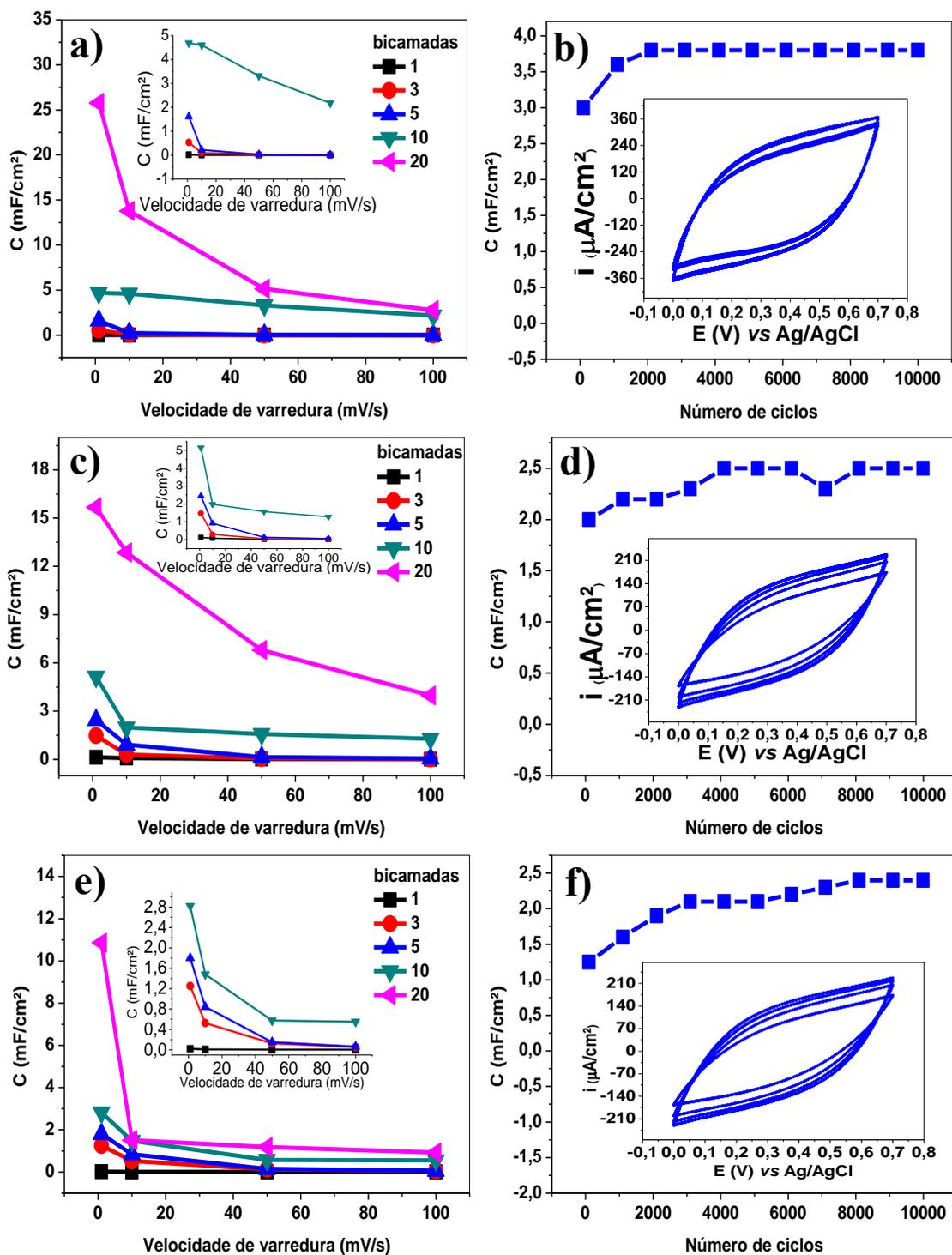
Figura 28 - CVs dos filmes LbL PAH/rGO-MnO<sub>2</sub>-ZnO sistemas (a) I, (b) II e (c) III com 20 bicamadas em diferentes velocidades de varredura



Fonte: Do Autor, 2021

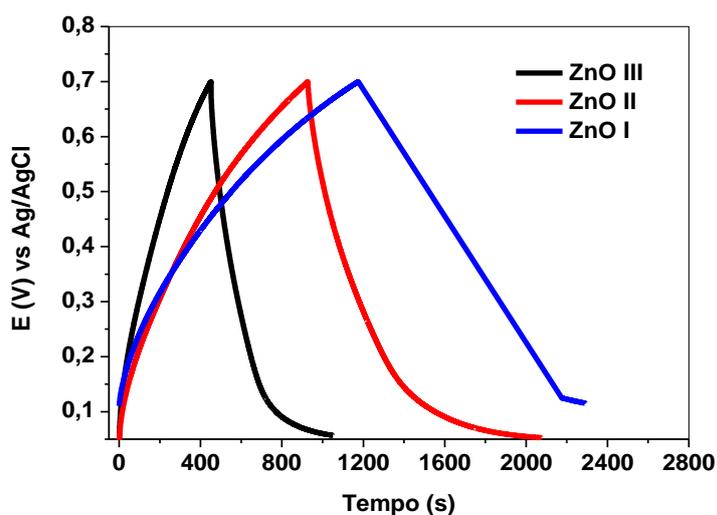
As capacitâncias diminuíram à medida que houve um aumento na velocidade de varredura, devido à dificuldade de acesso dos íons através das multicamadas em velocidades relativamente altas (ARUNKUMAR; PAUL, 2017; LI *et al.*, 2013). Os maiores valores capacitivos obtidos foram 26 mF/cm<sup>2</sup> (sistema I), 16 mF/cm<sup>2</sup> (sistema II) e 11 mF/cm<sup>2</sup> (sistema III) para os filmes de 20 bicamadas a 1 mV/s. No estudo de estabilidade dos filmes automontados, foram realizados testes a 100 mV/s (Figura 29 (b), (d) e (f)). Houve um aumento na capacitância ao longo dos 10.000 ciclos para os três filmes, sem perda do valor inicial, indicando que é possível desenvolver filmes estáveis dos materiais em questão através da técnica LbL. O aumento inicial observado na capacitância pode ser atribuído à difusão dos íons do eletrólito aprisionados na estrutura que se espalham gradualmente pela solução (DONG *et al.*, 2012; SHI *et al.*, 2011). Em todos os sistemas é notório que há diminuição abrupta da capacitância quando a velocidade varia de 1 mV/s para 10 mV/s. Esse comportamento ocorre provavelmente devido à presença de PAH, que pode dificultar a transferência de carga na estrutura do filme. Essa hipótese pode ser comprovada apenas para os filmes contendo 20 bicamadas.

Figura 29 - (a) Relação entre a capacitância e a velocidade de varredura dos filmes LbL PAH/rGO-MnO<sub>2</sub>-ZnO dos sistemas (a) I, (c) II e (e) III de 20 bicamadas e, relação entre a capacitância com o número de ciclos em uma velocidade de 100 mV/s (b, d e f, respectivamente). *Inset*: 10000 voltamogramas cíclicos a 100 mV/s dos filmes LbL de 20 bicamadas



O comportamento de carga e descarga dos filmes contendo 20 bicamadas é apresentado na Figura 30. Nota-se uma diminuição no tempo de resposta à medida que se aumentou a concentração. Isso é um indicativo que menores capacitâncias podem ter sido obtidas quando mais óxido de zinco foi adicionado à estrutura, provavelmente devido a menores áreas superficiais, como foi observado nas análises de FEG-SEM na Figura 25. Os tempos de descarga para os filmes LbL de 20 bicamadas para os sistemas I, II e III, foram de 1000, 533 e 267 respectivamente. Todos os formatos são simétricos e concordam com o que foi observado nas CVs da Figura 26, e, portanto, infere-se que nas condições utilizadas nos experimentos, o armazenamento ocorre por dupla camada elétrica (XU *et al.*, 2017; YANG *et al.*, 2017; ZHANG *et al.*, 2017).

Figura 30 - Curvas de carga e descarga galvanostática dos filmes LbL PAH/rGO-MnO<sub>2</sub>-ZnO contendo 20 bicamadas para os sistemas I, II e III, em uma corrente de  $4,85 \times 10^{-6}$  A



Fonte: Do Autor, 2021

Todas as massas adsorvidas dos filmes foram estimadas utilizando a QCM, sendo os valores utilizados nos cálculos uma média de 10 bicamadas. As médias das massas adsorvidas pelas bicamadas de filmes foram 210 (sistema I), 250 (sistema II) e 550 ng (sistema III). Substituindo-se na Eq. (2) os valores das descargas galvanostáticas e os valores de massa dos filmes, obtêm-se capacitâncias específicas de 1650, 740 e 168 F/g, para filmes de 20 bicamadas dos sistemas I, II e III, respectivamente, em uma corrente de  $4,85 \times 10^{-6}$  A. Esses valores indicam que a quantidade de zinco adicionada à nanoestrutura influencia diretamente o aumento da capacitância dos filmes. Neste caso, a menor

concentração de ZnO levou a um filme com melhor desempenho na capacitância. Esse efeito pode estar associado à melhor distribuição e espaçamento das nanopartículas entre as folhas de grafeno, conforme mostrado nas imagens de FEG-SEM na Figura 25.

Comparando os sistemas estudados envolvendo MnO<sub>2</sub>, ZnO e MnO<sub>2</sub>-ZnO (Tabela 3), percebe-se que as maiores capacitâncias por área foram obtidas nos filmes contendo MnO<sub>2</sub>. Para os sistemas automontados contendo ZnO os valores foram menores tanto para a morfologia tetrapé, como para a morfologia estrela. A adição de óxido de zinco, juntamente com o manganês, aumentou a capacitância específica no sistema (I) em relação aos sistemas isolados de ZnO, no entanto, apresentou valor menor de capacitância por área, quando comparado ao sistema de MnO<sub>2</sub> isolado. Por outro lado, o sistema PAH/rGO-MnO<sub>2</sub>-ZnO (I) exibiu uma capacitância específica de 1650 F/g que é cerca de 3,6 vezes maior que o observado para o filme PAH/rGO-MnO<sub>2</sub>. Esses resultados demonstram que o arranjo entre os materiais na forma de filme nanoestruturado por automontagem pode resultar na formação de dispositivos supercapacitores de alto desempenho.

Tabela 3 - Resultados comparativos dos sistemas envolvendo PAH, rGO, MnO<sub>2</sub> e ZnO

Sistema	Capacitância (mF/cm <sup>2</sup> )	Condição experimental	Capacitância (F/g)	Condição experimental	Retenção da capacitância (%)
PAH/rGO-MnO <sub>2</sub>	112	1 mV/s	460	1 A/g	99 (10000 ciclos)
PAH/rGO-ZnO (T)	5	1 mV/s	137	0,60 A/g	100 (10000 ciclos)
PAH/rGO-ZnO (E)	19	1 mV/s	87	0,40 A/g	100 (10000 ciclos)
PAH/rGO-MnO <sub>2</sub> -ZnO (I)	26	1 mV/s	1650	1,15 A/g	100 (10000 ciclos)
PAH/rGO-MnO <sub>2</sub> -ZnO (II)	16	1 mV/s	740	1 A/g	100 (10000 ciclos)
PAH/rGO-MnO <sub>2</sub> -ZnO (III)	11	1 mV/s	168	0,45 A/g	100 (10000 ciclos)

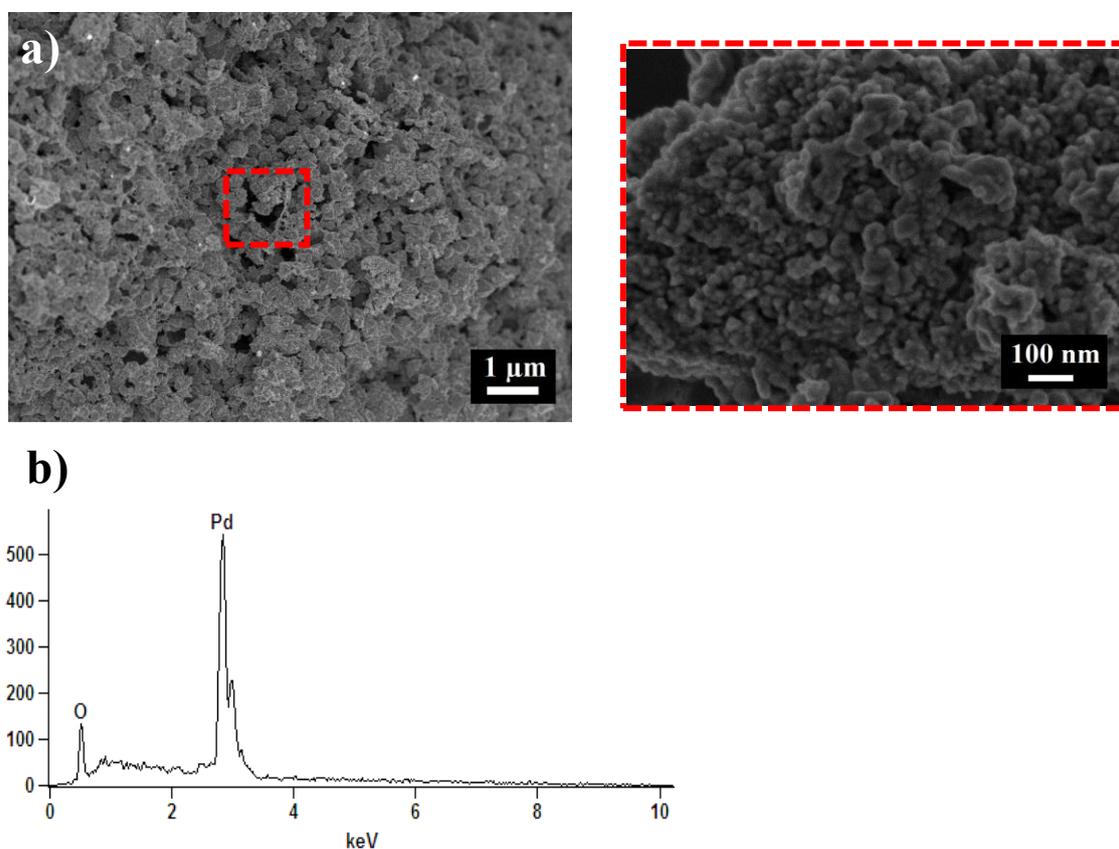
Fonte: Elaborador pelo Autor, 2021

## CAPÍTULO 7 - FILMES AUTOMONTADOS DE PAH/rGO-PdO

### 7.1 CARACTERIZAÇÃO DAS NANOESTRUTURAS DE PdO

O óxido de paládio foi preparado seguindo metodologia de preparo do paládio metálico proposta por Ivanov *et al.* (2010). A reação descrita por esses autores foi escolhida pela relativa simplicidade e rapidez na formação do metal em solução, sendo necessário menos de 7 minutos para ser totalmente completa. Na sequência, após filtração, o pó obtido foi lavado e colocado em um forno mufla a 700 °C para oxidar o paládio metálico à sua forma de óxido, PdO. As imagens de FEG-SEM mostram o óxido metálico na forma de nanopartículas esféricas, Figura 31 (a). A análise de EDS da amostra indicou a presença de somente paládio e oxigênio, confirmando a formação de óxido de paládio, Figura 31 (b).

Figura 31 - (a) Imagem de FEG-SEM com a respectiva ampliação na região tracejada e (b) análise EDS do produto obtido de PdO

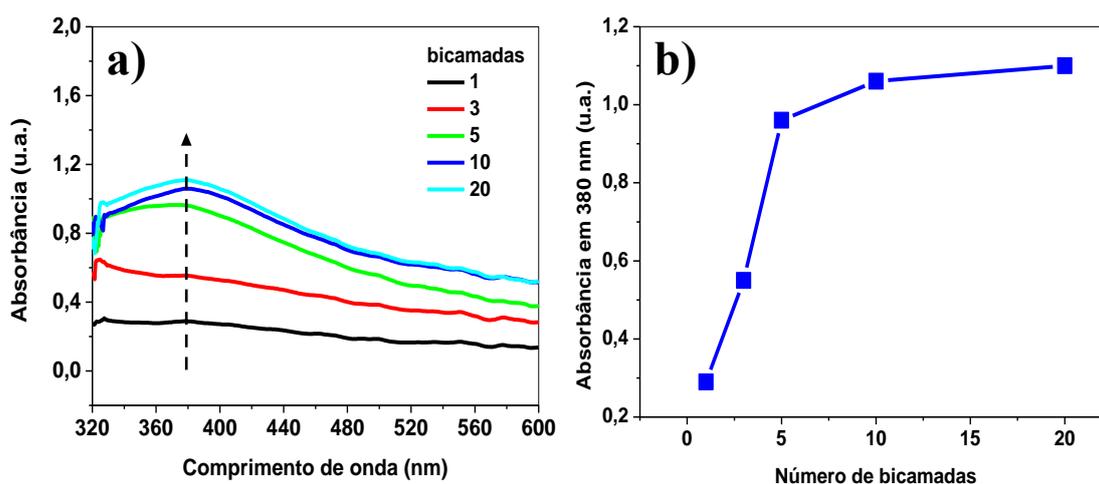


Fonte: Do Autor, 2021

## 7.2 CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES LbL PAH/rGO-PdO

Acompanhou-se o crescimento dos filmes automontados PAH/rGO-PdO por meio do registro de seus espectros na região do UV-VIS (Figura 32(a)). É notável o surgimento de uma banda em 380 nm atribuída a transições d-d do Pd<sup>2+</sup> presente na amostra de PdO (BARRERA *et al.*, 2014). Os filmes tornaram-se mais escuros à medida que se aumenta a quantidade de bicamadas, observação confirmada por meio do aumento da absorbância (Figura 32 (b)). Em torno de 10 bicamadas nota-se que há uma saturação do crescimento dos filmes na superfície do ITO.

Figura 32 - (a) Espectros na região do UV-VIS de filmes LbL PAH/rGO-PdO e (b) absorbância a 380 nm *versus* número de bicamadas

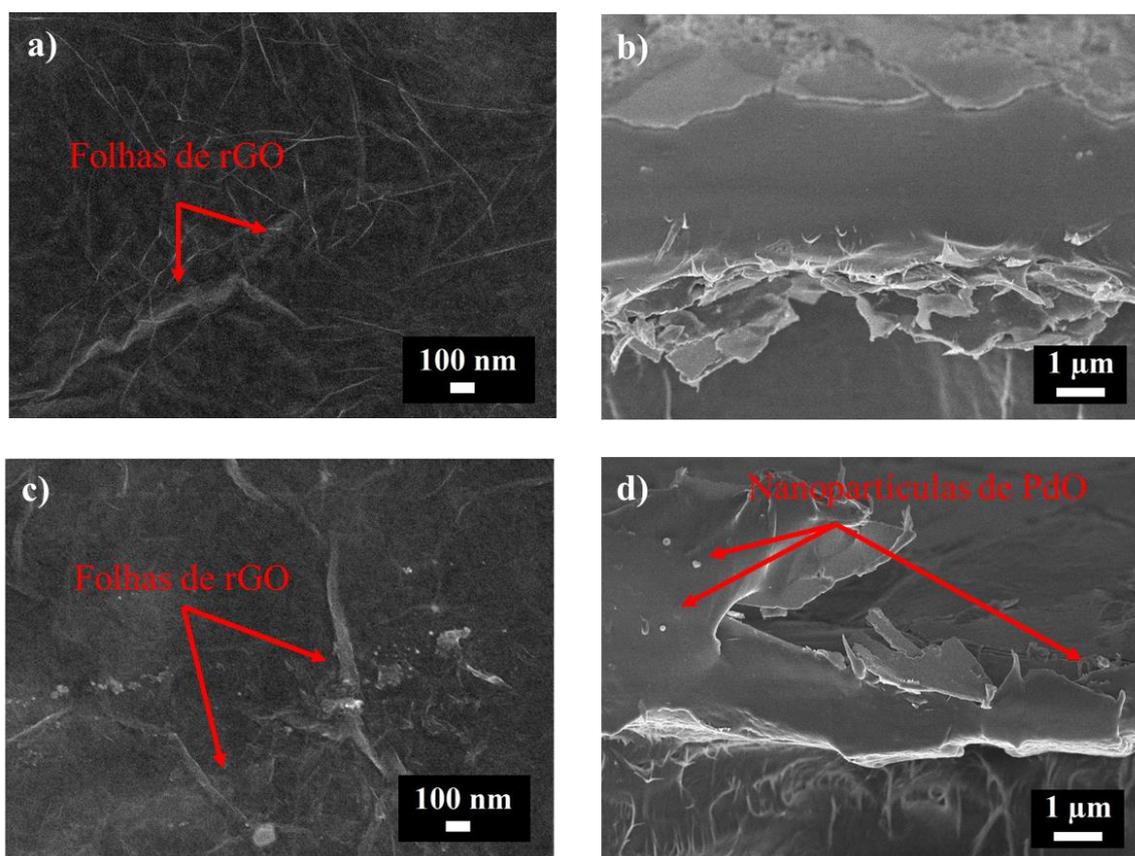


Fonte: Do Autor, 2021

As análises de FEG-SEM dos filmes mostram que as nanopartículas de PdO estão distribuídas de forma aleatória sobre as folhas de grafeno ao comparar as imagens do filme PAH/rGO (Figura 33 (a) e (b)) com o filme PAH/rGO-PdO (Figura 33 (c) e (d)). As setas em vermelho indicam a presença das folhas de grafeno e das nanopartículas de PdO. A aparente baixa quantidade de nanopartículas de PdO sobre o filme visualizada nas imagens corrobora com a tendência de saturação de absorção observada nos espectros de UVI-VIS mostrada na Figura 32.

O mesmo conjunto de imagens também foi feito para filmes LbL PAH/rGO-PdO contendo menor número de bicamadas. No entanto, o mesmo padrão de distribuição aleatória e heterogênea de nanopartículas sobre as folhas de rGO foi observado devido à pequena quantidade de óxido incorporado ao filme.

Figura 33 - Imagens de FEG-SEM dos filmes PAH/rGO e PAH/rGO-PdO: (a) e (c) da superfície e (b) e (d) da posição transversal, respectivamente



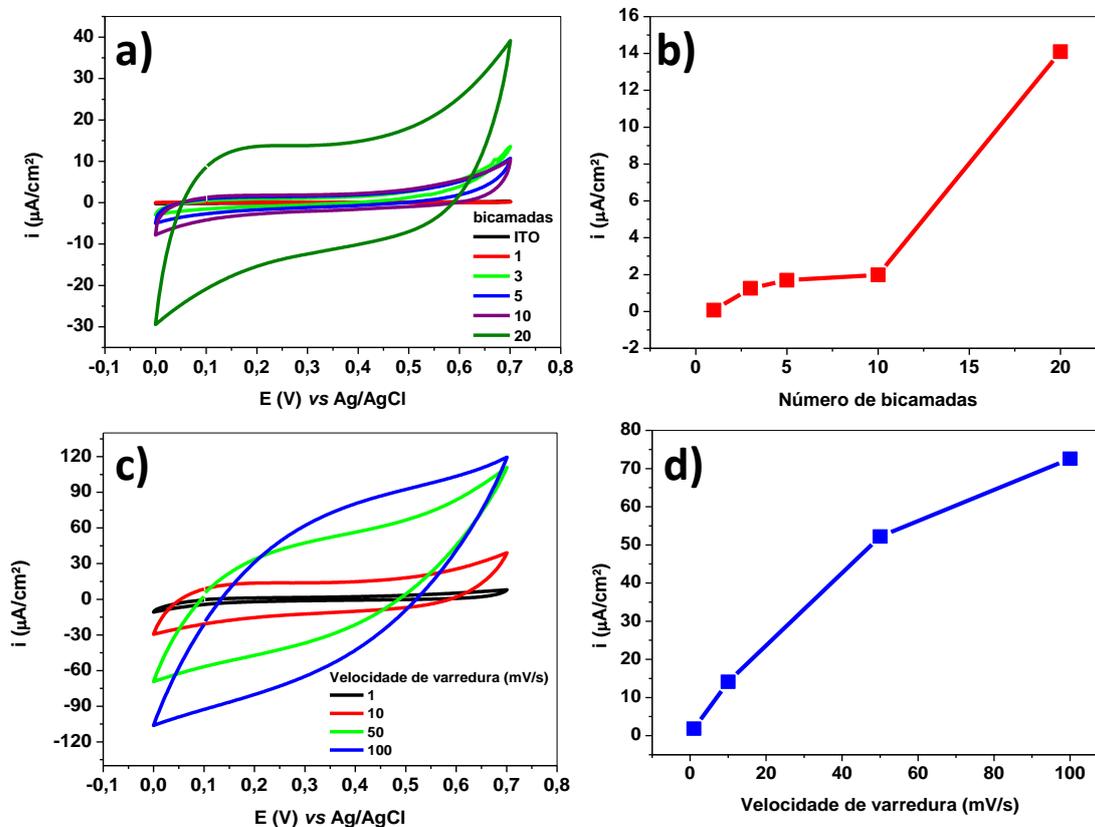
Fonte: Do Autor, 2021

### 7.3 PROPRIEDADES ELETROQUÍMICAS DOS FILMES LbL PAH/rGO-PdO

Os voltamogramas cíclicos para os filmes de composição PAH/rGO-PdO são apresentados na Figura 34 (a). O aumento observado das correntes nos voltamogramas à medida que se aumenta o número de bicamadas indicam o crescimento dos filmes, Figura 43 (b), e está de acordo com o observado na Figura 32 (FÁVERO *et al.*, 2018; SIQUEIRA

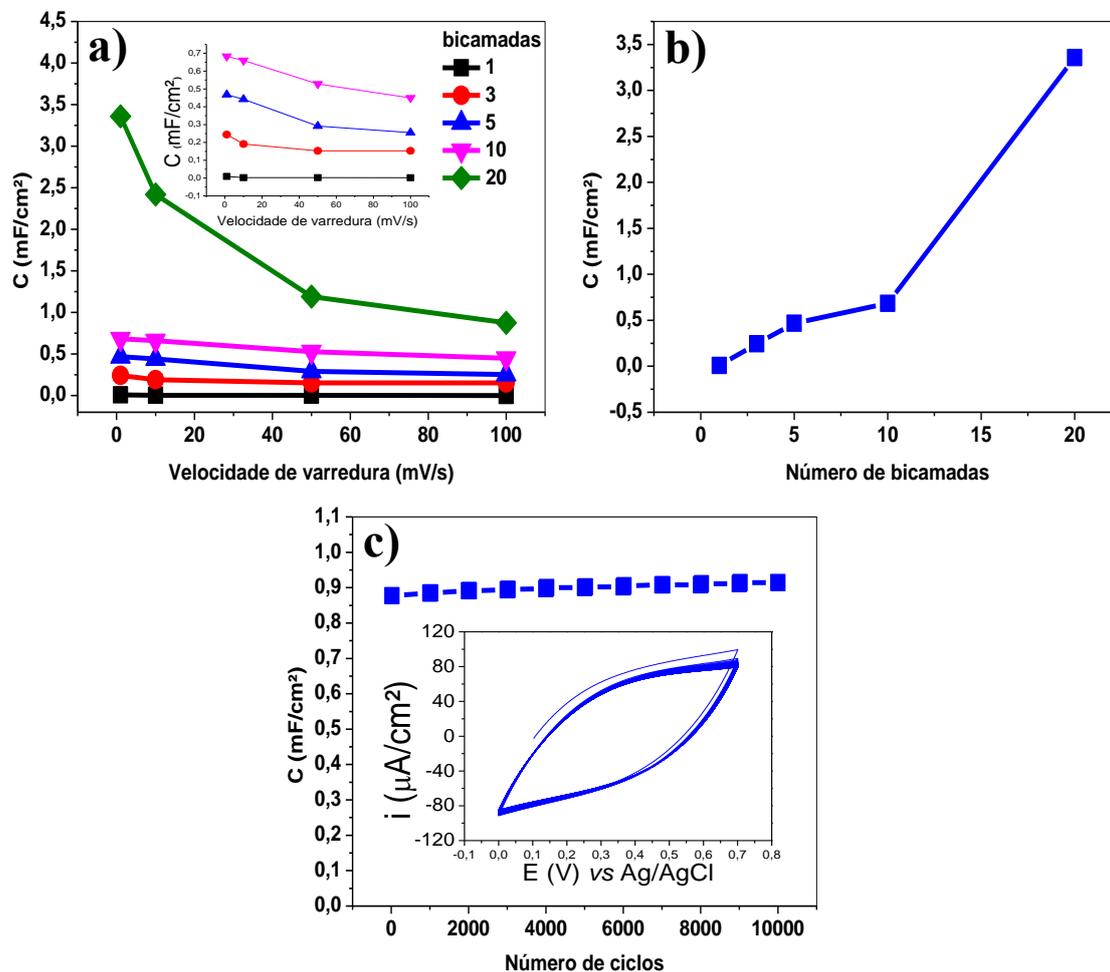
JUNIOR *et al.*, 2008). A inclinação dos voltamogramas de filmes contendo maior número de bicamadas (Figura 34 (c)) pode ser atribuído ao aumento do caráter isolante da estrutura (FÁVERO *et al.*, 2018; FRACKOWIAK; BEGUIN, 2001). As formas retangulares dos voltamogramas cíclicos indicaram que o armazenamento de energia dos filmes LbL PAH/rGO-PdO ocorreu por dupla camada elétrica (BELLANI *et al.*, 2017; FÁVERO *et al.*, 2018). Em velocidades de varredura superiores a 100 mV/s, não houve aumento na área do voltamograma, que por ter relação direta com a capacitância (Eq. (1)), indica que a estrutura observada provavelmente não teve aumento significativo em sua área superficial. Este último efeito pode ser atribuído à presença das nanopartículas que estão distribuídas irregularmente sobre a superfície das folhas e não entre elas, conforme foi observado na análise de FEG-SEM (Figura 33).

Figura 34 - (a) CVs dos filmes LbL PAH/rGO-PdO com diferente número de bicamadas a 10 mV/s, (b) número de bicamadas em função da corrente medida em 0,35 V, (c) CVs do filme LbL de 20 bicamadas em diferentes velocidades de varredura, e (d) densidade de corrente em função da velocidade de varredura



O sistema PAH/rGO-PdO apresentou aumento da capacitância com o aumento do número de bicamadas, seguindo o mesmo caminho observado na análise espectroscópica na região do UV-VIS, indicando crescimento do filme. É observada uma diminuição na capacitância à medida que a velocidade de varredura aumenta de 10 mV/s para 100 mV/s. A explicação está relacionada com a dificuldade de acesso dos íons através do filme até as partes mais internas do eletrodo, que é proporcional com o aumento da velocidade de varredura (FÁVERO *et al.*, 2018; RAMESH *et al.*, 2017). Observou-se também que não há um decréscimo abrupto da capacitância entre 1 e 10 mV/s (Figura 35 (a)). Filmes com maior número de bicamadas não tinham uma quantidade consideravelmente maior de PAH e nanopartículas de PdO comparados ao filme de 5 bicamadas, conforme também indicado na Figura 32. O valor mais alto de capacitância obtido foi de 3,4 mF/cm<sup>2</sup> para o filme de 20 bicamadas em velocidade de varredura de 1 mV/s (Figura 35 (b)). No estudo da estabilidade, quando o filme é submetido a 10.000 ciclos ininterruptos não houve perda de valores da capacitância inicial, Figura 35 (c).

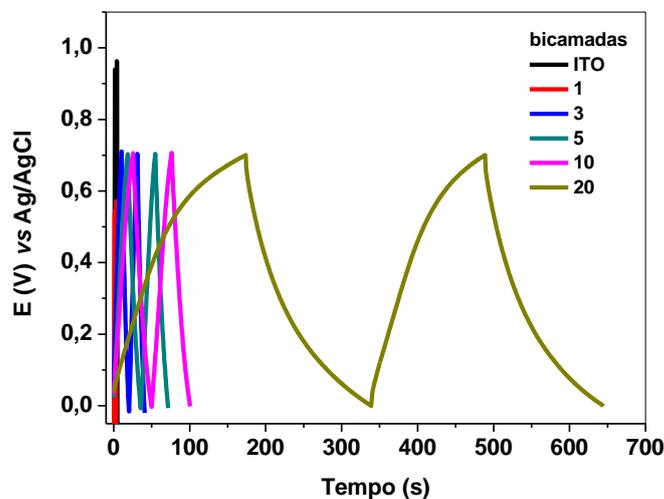
Figura 35 - Capacitância em função da velocidade de varredura (a), capacitância em função do número de bicamadas a 1 mV/s (b), e capacitância em função do número de ciclos para o filme com 20 bicamadas (c) para composição PAH/rGO-PdO. *Inset*: 10000 voltogramas cíclicos a 100 mv/s do filme LbL de 20 bicamadas



Fonte: Do Autor, 2021

Os experimentos realizados com carga e descarga galvanostática apresentaram um aumento de aproximadamente 2,5 segundos do ITO para 175 segundos no filme LbL de 20 bicamadas PAH/rGO-PdO, Figura 36. A capacitância específica correspondente foi de 50 F/g, usando uma microbalança de cristal de quartzo para estimar a massa depositada (média de 370 ng por bicamada de filme).

Figura 36 - Curvas de carga e descarga para filmes LbL PAH/rGO-PdO com diferente número de bicamadas em uma corrente de  $4,85 \times 10^{-6}$  A



Fonte: Do Autor, 2021

Poucos trabalhos envolvendo óxido de grafeno reduzido e óxido de paládio para aplicação em supercapacitores foram publicados. Gupta e colaboradores (2018) desenvolveram processo de deposição por precipitação dos materiais em ouro. Os valores obtidos de capacitância foram da ordem de 253 F/g em uma velocidade de 5 mV/s. Apesar de ser um valor relativamente alto, a utilização de ouro aumenta consideravelmente o preço do dispositivo, onerando a relação custo/benefício da metodologia desenvolvida nesse trabalho, que possui valores de capacitância comparáveis a sistemas envolvendo outros óxidos metálicos (CHEN *et al.*, 2017; GUO *et al.*, 2011).

## CAPÍTULO 8 - CONCLUSÕES

Em conclusão, estudos com novas abordagens envolvendo materiais para eletrodos supercapacitores foram investigadas. A incorporação de nanopartículas de  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{ZnO}$  e  $\text{PdO}$  foi realizada com sucesso em sistemas que combinava cada um desses óxidos com rGO utilizando a técnica de automontagem. As análises espectroscópicas na região do UV-VIS comprovaram o crescimento dos filmes. As morfologias nanoestruturadas dos filmes PAH/rGO- $\text{MnO}_2$ , PAH/rGO- $\text{ZnO}$ , PAH/rGO- $\text{MnO}_2$ - $\text{ZnO}$  e PAH/rGO- $\text{PdO}$  foram analisadas por imagens de FEG-SEM que confirmaram a incorporação entre óxidos e GO (rGO após redução eletroquímica). As propriedades eletrocapacitivas foram investigadas por CV e medidas de carga e descarga, que mostraram filmes com capacitância por área aumentada. Os maiores valores de capacitância foram obtidos para os filmes contendo 20 bicamadas.

Neste trabalho destaca-se o melhor desempenho observado para filmes PAH/rGO- $\text{MnO}_2$ , com valores de capacitância superiores aos demais sistemas. No sistema PAH/rGO- $\text{ZnO}$ , as nanoestruturas estrelas se mostraram mais vantajosas que as tetrapés. Os maiores valores de capacitância por área da morfologia estrela instigaram novos estudos, que em combinação com o  $\text{MnO}_2$ , formaram o sistema híbrido PAH/rGO- $\text{MnO}_2$ - $\text{ZnO}$ . Apesar de haver um aumento considerável na capacitância específica, a capacitância por área ainda ficou a desejar comparada ao sistema contendo apenas o  $\text{MnO}_2$ . O último sistema estudado envolvendo  $\text{PdO}$  apresentou os menores resultados deste trabalho, indicando que não é um bom candidato para estudos em matrizes contendo apenas um óxido.

Todos os filmes desenvolvidos neste estudo apresentaram ótima estabilidade, com relações de retenção capacitiva iguais ou superiores a 99% quando submetidos a 10.000 ciclos. Esses resultados apontam para sistemas com desempenho superior ao encontrado em muitos outros relatos da literatura que empregam os mesmos materiais, demonstrando que sistemas nanoestruturados baseados em filmes automontados tem potencial para serem explorados em dispositivos supercapacitores.

Visando trabalhos futuros, embora se tenha cada vez mais estudos publicados com óxido de grafeno e óxidos metálicos em supercapacitores, ainda há muito para se estudar nesta área, principalmente no desenvolvimento de protótipos aplicáveis para dispositivos

de armazenamento de energia. Investigar com mais detalhes o controle preciso da quantidade de material depositado em um filme automontado para obter novas nanoestruturas com propriedades aprimoradas para armazenar energia, como por exemplo, a combinação de dois diferentes óxidos ( $\text{MnO}_2\text{-PdO}$ ,  $\text{MnO}_2\text{-V}_2\text{O}_5$ ) em um arranjo com o óxido de grafeno e polieletrólito condutor como a polianilina.

## REFERÊNCIAS

- ACIK, M. *et al.* Unusual infrared-absorption mechanism in thermally reduced graphene oxide. **Nature Materials**, v. 9, n. 10, p. 840, 2010.
- ALIVOV, Y. I. *et al.* Fabrication and characterization of n-ZnO/p-AlGaN heterojunction light-emitting diodes on 6H-SiC substrates. **Applied Physics Letters**, v. 83, n. 23, p. 4719-4721, 2003.
- ALLAGUI, A. *et al.* Reevaluation of performance of electric double-layer capacitors from constant-current charge/discharge and cyclic voltammetry. **Scientific Reports**, v. 6, n. 1, p. 1-8, 2016.
- ÁLVAREZ-GALVÁN, M. C. *et al.* Alumina-supported manganese-and manganese-palladium oxide catalysts for VOCs combustion. **Catalysis Communications**, v. 4, n. 5, p. 223-228, 2003.
- ÁLVAREZ-GALVÁN, M. C. *et al.* Formaldehyde/methanol combustion on alumina-supported manganese-palladium oxide catalyst. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 51, n. 2, p. 83-91, 2004.
- ALVER, Ü.; TANRIVERDI, A. Boron doped ZnO embedded into reduced graphene oxide for electrochemical supercapacitors. **Applied Surface Science**, v. 378, p. 368-374, 2016.
- ANTON, S. R.; SODANO, H. A. A review of power harvesting using piezoelectric materials (2003–2006). **Smart Materials and Structures**, v. 16, n. 3, p. R1, 2007.
- ARIGA, K.; HILL, J. P.; JI, Q. Layer-by-layer assembly as a versatile bottom-up nanofabrication technique for exploratory research and realistic application. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 9, n. 19, p. 2319-2340, 2007.
- ARUNKUMAR, M.; PAUL, Amit. Importance of electrode preparation methodologies in supercapacitor applications. **ACS Omega**, v. 2, n. 11, p. 8039, 2017.
- BAE, J. *et al.* Fiber supercapacitors made of nanowire-fiber hybrid structures for wearable/flexible energy storage. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 50, n. 7, p. 1683-1687, 2011.

BAO, L.; ZANG, J.; LI, X. Flexible Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub>/MnO<sub>2</sub> core/Shell nanocable– carbon microfiber hybrid composites for high-performance supercapacitor electrodes. **Nano Letters**, v. 11, n. 3, p. 1215-1220, 2011.

BARRERA, A. *et al.* Reusable PdO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> photocatalysts in the UV photodegradation of phenol. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 144, p. 362-368, 2014.

BECERRIL, H. A. *et al.* Evaluation of solution-processed reduced graphene oxide films as transparent conductors. **ACS Nano**, v. 2, n. 3, p. 463-470, 2008.

BELLANI, S. *et al.* ITO nanoparticles break optical transparency/high-areal capacitance trade-off for advanced aqueous supercapacitors. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 5, n. 48, p. 25177-25186, 2017.

BISWAS, S.; DRZAL, L. T. Multilayered nanoarchitecture of graphene nanosheets and polypyrrole nanowires for high performance supercapacitor electrodes. **Chemistry of Materials**, v. 22, n. 20, p. 5667-5671, 2010.

BLOMQUIST, N. *et al.* Metal-free supercapacitor with aqueous electrolyte and low-cost carbon materials. **Scientific Reports**, v. 7, p. 39836, 2017.

BOSE, S. *et al.* Carbon-based nanostructured materials and their composites as supercapacitor electrodes. **Journal of Materials Chemistry**, v. 22, n. 3, p. 767-784, 2012.

CAO, X. *et al.* Preparation of novel 3D graphene networks for supercapacitor applications. **Small**, v. 7, n. 22, p. 3163-3168, 2011.

CAO, Y. *et al.* Lithium vanadate nanowires reduced graphene oxide nanocomposites on titanium foil with super high capacities for lithium-ion batteries. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 498, p. 210-216, 2017.

CHAUDHARY, S. *et al.* Reduced graphene oxide/ZnO nanorods nanocomposite: structural, electrical and electrochemical properties. **Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials**, v. 29, n. 6, p. 2282-2290, 2019.

CHEE, W. K. *et al.* Performance of flexible and binderless polypyrrole/graphene oxide/zinc oxide supercapacitor electrode in a symmetrical two-electrode configuration. **Electrochimica Acta**, v. 157, p. 88-94, 2015.

CHEN, A.; OSTROM, C. Palladium-based nanomaterials: synthesis and electrochemical applications. **Chemical Reviews**, v. 115, n. 21, p. 11999-12044, 2015.

CHEN, L. *et al.* Bacterial-cellulose-derived carbon nanofiber@ MnO<sub>2</sub> and nitrogen-doped carbon nanofiber electrode materials: an asymmetric supercapacitor with high energy and power density. **Advanced Materials**, v. 25, n. 34, p. 4746-4752, 2013.

CHEN, L. *et al.* Synthesis and pseudocapacitive studies of composite films of polyaniline and manganese oxide nanoparticles. **Journal of Power Sources**, v. 195, n. 11, p. 3742-3747, 2010.

CHEN, S. *et al.* A tubular sandwich-structured CNT@Ni@Ni<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)(OH)<sub>2</sub> with high stability and superior capacity as hybrid supercapacitor. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 121, n. 18, p. 9719-9728, 2017.

CHEN, W.; YAN, L.; BANGAL, P. R. Preparation of graphene by the rapid and mild thermal reduction of graphene oxide induced by microwaves. **Carbon**, v. 48, n. 4, p. 1146-1152, 2010.

CONG, H. *et al.* Flexible graphene–polyaniline composite paper for high-performance supercapacitor. **Energy & Environmental Science**, v. 6, n. 4, p. 1185-1191, 2013.

COMPTON, O. C.; NGUYEN, S. T. Graphene oxide, highly reduced graphene oxide, and graphene: versatile building blocks for carbon-based materials. **Small**, v. 6, n. 6, p. 711-723, 2010.

DAR, R. A. *et al.* Performance of palladium nanoparticle–graphene composite as an efficient electrode material for electrochemical double layer capacitors. **Electrochimica Acta**, v. 196, p. 547-557, 2016.

DAS, A. *et al.* Highly sensitive palladium oxide thin film extended gate FETs as pH sensor. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 205, p. 199-205, 2014.

DING, Y. *et al.* The additive-free electrode based on the layered MnO<sub>2</sub> nanoflowers/reduced, graphene oxide film for high performance supercapacitor. **Ceramics International**, v. 43, n. 7, p. 5374-5381, 2017.

DONG, J. *et al.* Nickel selenide/reduced graphene oxide nanocomposite as counter electrode for high efficient dye-sensitized solar cells. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 498, p. 217-222, 2017.

- DONG, X. *et al.* Hybrid structure of zinc oxide nanorods and three-dimensional graphene foam for supercapacitor and electrochemical sensor applications. **RSC Advances**, v. 2, n. 10, p. 4364-4369, 2012.
- DONG, X. *et al.* Layer-by-layer engineered Co–Al hydroxide nanosheets/graphene multilayer films as flexible electrode for supercapacitor. **Langmuir**, v. 28, n. 1, p. 293-298, 2012.
- DUBAL, D. P. *et al.* Conversion of chemically prepared interlocked cubelike Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> to birnessite MnO<sub>2</sub> using electrochemical cycling. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 157, n. 7, p. A812-A817, 2010.
- DU, X. *et al.* Electrochemical performances of nanoparticle Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/activated carbon supercapacitor using KOH electrolyte solution. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 113, n. 6, p. 2643-2646, 2009.
- EDA, G.; FANCHINI, G.; CHHOWALLA, M. Large-area ultrathin films of reduced graphene oxide as a transparent and flexible electronic material. **Nature Nanotechnology**, v. 3, n. 5, p. 270-274, 2008.
- FAN, L.; MAIER, J. High-performance polypyrrole electrode materials for redox supercapacitors. **Electrochemistry Communications**, v. 8, n. 6, p. 937-940, 2006.
- FÁVERO, V. O. *et al.* Layer-by-layer nanostructured supercapacitor electrodes consisting of ZnO nanoparticles and multi-walled carbon nanotubes. **Journal of Materials Science**, v. 53, n. 9, p. 6719-6728, 2018.
- FERNÁNDEZ-MERINO, M. J. *et al.* Vitamin C is an ideal substitute for hydrazine in the reduction of graphene oxide suspensions. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 114, n. 14, p. 6426-6432, 2010.
- FRACKOWIAK, E.; BEGUIN, F. Carbon materials for the electrochemical storage of energy in capacitors. **Carbon**, v. 39, n. 6, p. 937-950, 2001.
- FRACKOWIAK, E. Carbon materials for supercapacitor application. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 9, n. 15, p. 1774-1785, 2007.
- FUTABA, D. N. *et al.* Shape-engineerable and highly densely packed single-walled carbon nanotubes and their application as super-capacitor electrodes. **Nature Materials**, v. 5, n. 12, p. 987, 2006.

FU, W. *et al.* One-pot hydrothermal synthesis of magnetically recoverable palladium/reduced graphene oxide nanocomposites and its catalytic applications in cross-coupling reactions. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 497, p. 83-92, 2017.

GHASEMI, S.; HOSSEINI, S. R.; BOORE-TALARI, O. Sonochemical assisted synthesis MnO<sub>2</sub>/rGO nanohybrid as effective electrode material for supercapacitor. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 40, p. 675-685, 2018.

GHASEMI, S.; HOSSEINZADEH, R.; JAFARI, M. MnO<sub>2</sub> nanoparticles decorated on electrophoretically deposited graphene nanosheets for high performance supercapacitor. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 40, n. 2, p. 1037-1046, 2015.

GOLSHEIKH, A. M. *et al.* One-step electrodeposition synthesis of silver-nanoparticle-decorated graphene on indium-tin-oxide for enzymeless hydrogen peroxide detection. **Carbon**, v. 62, p. 405-412, 2013.

GÓMEZ-NAVARRO, C. *et al.* Electronic transport properties of individual chemically reduced graphene oxide sheets. **Nano Letters**, v. 7, n. 11, p. 3499-3503, 2007.

GRUBB, W. T.; KING, L. H. Palladium-palladium oxide pH electrodes. **Analytical Chemistry**, v. 52, n. 2, p. 270-273, 1980.

GRYGLEWICZ, G. *et al.* Effect of pore size distribution of coal-based activated carbons on double layer capacitance. **Electrochimica Acta**, v. 50, n. 5, p. 1197-1206, 2005.

GUO, G. *et al.* Sandwiched nanoarchitecture of reduced graphene oxide/ZnO nanorods/reduced graphene oxide on flexible PET substrate for supercapacitor. **Applied Physics Letters**, v. 99, n. 8, p. 083111, 2011.

GUO, X. *et al.* Micro-Raman and FTIR spectroscopic observation on the phase transitions of MnSO<sub>4</sub> droplets and ionic interactions between Mn<sup>2+</sup> and SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>. **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 114, n. 23, p. 6480-6486, 2010.

GUPTA, V. K. *et al.* Palladium oxide nanoparticles supported on reduced graphene oxide and gold doped: Preparation, characterization and electrochemical study of supercapacitor electrode. **Journal of Molecular Liquids**, v. 249, p. 61-65, 2018.

GYMKOWSKI, T.; LAMBERT, D. G.; KIMMEL, H. S. Infrared spectral studies of the reaction of  $\text{KMnO}_4$  in a KI disk. **Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry**, v. 34, n. 6, p. 1841-1846, 1972.

HALDORAI, Y. *et al.* Facile synthesis of  $\alpha\text{-MnO}_2$  nanorod/graphene nanocomposite paper electrodes using a 3D precursor for supercapacitors and sensing platform to detect 4-nitrophenol. **Electrochimica Acta**, v. 222, p. 717-727, 2016.

HALDORAI, Y.; VOIT, W.; SHIM, J. Nano  $\text{ZnO}@$  reduced graphene oxide composite for high performance supercapacitor: green synthesis in supercritical fluid. **Electrochimica Acta**, v. 120, p. 65-72, 2014.

HONGHONG, R. *et al.* Electrochemical sensors based on electrochemically reduced graphene oxide. **Progress in Chemistry**, v. 28, n. 2-3, p. 337-352, 2016.

HUANG, K. *et al.* Chemical oxidation of trichloroethylene with potassium permanganate in a porous medium. **Advances in Environmental Research**, v. 7, n. 1, p. 217-229, 2002.

HUANG, L. *et al.* Reduced graphene oxide-ZnO nanocomposites for flexible supercapacitors. **Journal of Display Technology**, v. 8, n. 7, p. 373-376, 2012.

HUSSAIN, S. *et al.* Ag-doped NiO porous network structure on Ni foam as electrode for supercapacitors. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, p. 1-7, 2017.

HWANG, D. K. *et al.* p-ZnO/n-GaN heterostructure ZnO light-emitting diodes. **Applied Physics Letters**, v. 86, n. 22, p. 222101, 2005.

IVANOV, S. *et al.* Electrocatalytically active nanocomposite from palladium nanoparticles and polyaniline: oxidation of hydrazine. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 150, n. 1, p. 271-278, 2010.

IZADI-NAJAFABADI, A. *et al.* Extracting the full potential of single-walled carbon nanotubes as durable supercapacitor electrodes operable at 4 V with high power and energy density. **Advanced Materials**, v. 22, n. 35, 2010.

JIANG, J.; KUCERNAK, A. Electrochemical supercapacitor material based on manganese oxide: preparation and characterization. **Electrochimica Acta**, v. 47, n. 15, p. 2381-2386, 2002.

JIANG, X. *et al.* High-performance silicon-organic hybrid solar cells via improving conductivity of PEDOT: PSS with reduced graphene oxide. **Applied Surface Science**, v. 407, p. 398-404, 2017.

Jl, J. *et al.* Nanoporous Ni(OH)<sub>2</sub> thin film on 3D ultrathin-graphite foam for asymmetric supercapacitor. **ACS Nano**, v. 7, n. 7, p. 6237-6243, 2013.

JUREWICZ, K. *et al.* Supercapacitors from nanotubes/polypyrrole composites. **Chemical Physics Letters**, v. 347, n. 1, p. 36-40, 2001.

KAEMPGEN, M. *et al.* Printable thin film supercapacitors using single-walled carbon nanotubes. **Nano Letters**, v. 9, n. 5, p. 1872-1876, 2009.

KALPANA, D. *et al.* A novel high power symmetric ZnO/carbon aerogel composite electrode for electrochemical supercapacitor. **Electrochimica Acta**, v. 52, n. 3, p. 1309-1315, 2006.

KAVITHA, M. K.; GOPINATH, P.; JOHN, H. Reduced graphene oxide–ZnO self-assembled films: tailoring the visible light photoconductivity by the intrinsic defect states in ZnO. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 17, n. 22, p. 14647-14655, 2015.

KHOH, W.; HONG, J. Solid-state asymmetric supercapacitor based on manganese dioxide/reduced-graphene oxide and polypyrrole/reduced-graphene oxide in a gel electrolyte. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 456, p. 26-34, 2014.

KIM, B. K. *et al.* Electrochemical supercapacitors for energy storage and conversion. **Handbook of Clean Energy Systems**, p. 1-25, 2015.

KIM, H.; POPOV, B. N. Synthesis and characterization of MnO<sub>2</sub>-based mixed oxides as supercapacitors. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 150, n. 3, p. D56-D62, 2003.

KIM, M. *et al.* Concentration dependence of graphene oxide–nanoneedle manganese oxide composites reduced by hydrazine hydrate for an electrochemical supercapacitor. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 15, n. 37, p. 15602-15611, 2013.

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

KIM, T. Y. *et al.* Activated graphene-based carbons as supercapacitor electrodes with macro-and mesopores. **Acs Nano**, v. 7, n. 8, p. 6899-6905, 2013.

KUMAR, A. *et al.* Photochemical oxidative coupling of 2-naphthols using a hybrid reduced graphene oxide/manganese dioxide nanocomposite under visible-light irradiation. **ChemCatChem**, v. 10, n. 8, p. 1844-1852, 2018.

KUMAR, N.; DORFMAN, A.; HAHM, J. Ultrasensitive DNA sequence detection using nanoscale ZnO sensor arrays. **Nanotechnology**, v. 17, n. 12, p. 2875, 2006.

KWON, S. R. *et al.* Robust and flexible aramid nanofiber/graphene layer-by-layer electrodes. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 9, n. 20, p. 17125-17135, 2017.

LEE, H. Y.; GOODENOUGH, J. B. Supercapacitor behavior with KCl electrolyte. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 144, n. 1, p. 220-223, 1999.

LE, L. T. *et al.* Graphene supercapacitor electrodes fabricated by inkjet printing and thermal reduction of graphene oxide. **Electrochemistry Communications**, v. 13, n. 4, p. 355-358, 2011.

LI, D. *et al.* Porous CuO/reduced graphene oxide composites synthesized from metal-organic frameworks as anodes for high-performance sodium-ion batteries. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 497, p. 350-358, 2017.

LI, H. B. *et al.* Amorphous nickel hydroxide nanospheres with ultrahigh capacitance and energy density as electrochemical pseudocapacitor materials. **Nature Communications**, v. 4, n. 1, p. 1-7, 2013.

LI, J. *et al.* Graphene/Carbon nanotube films prepared by solution casting for electrochemical energy storage. **IEEE Transactions on Nanotechnology**, v. 11, n. 1, p. 3-7, 2012.

LIM, J. H. *et al.* UV electroluminescence emission from ZnO light-emitting diodes grown by high-temperature radiofrequency sputtering. **Advanced Materials**, v. 18, n. 20, p. 2720-2724, 2006.

LITTLEJOHN, S. D. Background theory. In: **Electrical Properties of Graphite Nanoparticles in Silicon**. Springer International Publishing, 2014. p. 5-38.

LIU, C. *et al.* A palladium-palladium oxide miniature pH electrode. **Science**, v. 207, n. 4427, p. 188-189, 1980.

LIU, C. *et al.* Graphene-based supercapacitor with na ultra high energy density. **Nano Letters**, v. 10, n. 12, p. 4863-4868, 2010.

LIU, C.; YUN, F.; MORKOC, H. Ferromagnetism of ZnO and GaN: a review. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 16, n. 9, p. 555, 2005.

LIU, L. *et al.* A detailed investigation on the performance of dye-sensitized solar cells based on reduced graphene oxide-doped TiO<sub>2</sub> photoanode. **Journal of Materials Science**, v. 52, n. 13, p. 8070-8083, 2017.

LIU, P. *et al.* Reduced graphene oxide-coated mulberry-shaped  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles composite as high performance electrode material for supercapacitors. **Journal of Alloys and Compounds**, 2017.

LIU, T.; PELL, W. G.; CONWAY, B. E. Self-discharge and potential recovery phenomena at thermally and electrochemically prepared RuO<sub>2</sub> supercapacitor electrodes. **Electrochimica Acta**, v. 42, n. 23-24, p. 3541-3552, 1997.

LIU, W. *et al.* Influences of the thickness of self-assembled graphene multilayer films on the supercapacitive performance. **Electrochimica Acta**, v. 60, p. 41-49, 2012.

LIU, W.; YAN, X.; XUE, Q. Multilayer hybrid films consisting of alternating graphene and titanium dioxide for high-performance supercapacitors. **Journal of Materials Chemistry C**, v. 1, n. 7, p. 1413-1422, 2013.

LI, W. *et al.* Performance modulation of  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> nanowires by crystal facet engineering. **Scientific Reports**, v. 5, p. 8987, 2015.

LI, X. *et al.* 3D graphene/ZnO nanorods composite networks as supercapacitor electrodes. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 620, p. 31-37, 2015.

LI, X. *et al.* Highly conducting graphene sheets and Langmuir–Blodgett films. **Nature Nanotechnology**, v. 3, n. 9, p. 538-542, 2008.

- LI, X.; WEI, B. Supercapacitors based on nanostructured carbon. **Nano Energy**, v. 2, n. 2, p. 159-173, 2013.
- LI, Y. *et al.* Facile preparation of three-dimensional multilayer porous MnO<sub>2</sub>/reduced graphene oxide composite and its supercapacitive performance. **Journal of Power Sources**, v. 271, p. 582-588, 2014.
- LUAN, Z. *et al.* Environment-benign synthesis of rGO/MnOx nanocomposites with superior electrochemical performance for supercapacitors. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 729, p. 9-18, 2017.
- LUO, H. *et al.* Copper matrix composites enhanced by silver/reduced graphene oxide hybrids. **Materials Letters**, v. 196, p. 354-357, 2017.
- LU, T. *et al.* Electrochemical behaviors of graphene–ZnO and graphene–SnO<sub>2</sub> composite films for supercapacitors. **Electrochimica Acta**, v. 55, n. 13, p. 4170-4173, 2010.
- LU, T. *et al.* Microwave-assisted synthesis of graphene–ZnO nanocomposite for electrochemical supercapacitors. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 509, n. 18, p. 5488-5492, 2011.
- MAI, L. *et al.* Hierarchical MnMoO<sub>4</sub>/CoMoO<sub>4</sub> hetero structured nano wires with enhanced supercapacitor performance. **Nature Communications**, v. 2, p. 381, 2011.
- MANEKKATHODI, A. *et al.* Direct growth of aligned zinc oxide nanorods on paper substrates for low-cost flexible electronics. **Advanced Materials**, v. 22, n. 36, p. 4059-4063, 2010.
- MEHER, S. K.; RAO, G. R. Ultralayered Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> for high-performance supercapacitor applications. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 115, n. 31, p. 15646-15654, 2011.
- METIN, Ö. *et al.* Monodisperse Ag/Pd core/shell nanoparticles assembled on reduced graphene oxide as highly efficient catalysts for the transfer hydrogenation of nitroarenes. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 498, p. 378-386, 2017.
- MILLER, J. M. *et al.* Deposition of ruthenium nanoparticles on carbon aerogels for high energy density supercapacitor electrodes. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 144, n. 12, p. L309-L311, 1997.

MURAKI, H.; YOKOTA, K.; FUJITANI, Y. Nitric oxide reduction performance of automotive palladium catalysts. **Applied Catalysis**, v. 48, n. 1, p. 93-105, 1989.

NAM, K.; KIM, K. A study of the preparation of NiOx electrode via electrochemical route for supercapacitor applications and their charge storage mechanism. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 149, n. 3, p. A346-A354, 2002.

OLIVEIRA, D. A. *et al.* Processing of nanomaterials in layer-by-layer films: potential applications in (bio) sensing and energy storage. **Anais da Academia Brasileira de Ciências**, v. 91, n. 2, 2019.

OLIVEIRA, D. A.; OLIVEIRA JUNIOR, O. N.; SIQUEIRA JUNIOR, J. R. Amperometric sensors based on carbon nanotubes in layer-by-layer films. 2017.

OLIVEIRA JUNIOR, O. N. *et al.* Nanomaterials for diagnosis: challenges and applications in smart devices based on molecular recognition. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 6, n. 17, p. 14745-14766, 2014.

PAN, H.; LI, J.; FENG, Y. Carbon nanotubes for supercapacitor. **Nanoscale Research Letters**, v. 5, n. 3, p. 654, 2010.

QIN, Z. *et al.* ZnO nanorods inserted graphene sheets with improved supercapacitive performance. **Applied Surface Science**, v. 292, p. 544-550, 2014.

RAMESH, S. *et al.* Fabrication of nanostructured MnO<sub>2</sub>/carbon nanotube composite from 3D precursor complex for high-performance supercapacitor. **Materials Letters**, v. 196, p. 132-136, 2017.

REN, Y. *et al.* Synthesis of polyaniline nanoparticles deposited on two-dimensional titanium carbide for high-performance supercapacitors. **Materials Letters**, v. 214, p. 84-87, 2018.

REPINS, I. *et al.* 19.9%-efficient ZnO/CdS/CuInGaSe<sub>2</sub> solar cell with 81.2% fill factor. **Progress in Photovoltaics: Research and Applications**, v. 16, n. 3, p. 235-239, 2008.

ROBINSON, J. T. *et al.* Reduced graphene oxide molecular sensors. **Nano Letters**, v. 8, n. 10, p. 3137-3140, 2008.

RYU, K. S. *et al.* Symmetric redox supercapacitor with conducting polyaniline electrodes. **Journal of Power Sources**, v. 103, n. 2, p. 305-309, 2002.

SAITO, M.; FUJIHARA, S. Large photocurrent generation in dye-sensitized ZnO solar cells. **Energy & Environmental Science**, v. 1, n. 2, p. 280-283, 2008.

SAKAI, N. *et al.* Electrochromic films composed of MnO<sub>2</sub> nanosheets with controlled optical density and high coloration efficiency. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 152, n. 12, p. E384-E389, 2005.

SALIGER, R. *et al.* High surface area carbon aerogels for supercapacitors. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 225, p. 81-85, 1998.

SANI, U. S.; SHANONO, I. H. A review on supercapacitors. **Akgec International Journal Of Technology**, v.6, n.2, p. 1-7, 2015.

SANO, M. *et al.* Self-organization of PEO-g raft-single-walled carbon nanotubes in solutions and Langmuir-Blodgett films. **Langmuir**, v. 17, n. 17, p. 5125-5128, 2001.

SCHOELER, B.; KUMARASWAMY, G.; CARUSO, F. Investigation of the influence of polyelectrolyte charge density on the growth of multilayer thin films prepared by the layer-by-layer technique. **Macromolecules**, v. 35, n. 3, p. 889-897, 2002.

SAWANGPHRUK, M. *et al.* High-performance supercapacitor of manganese oxide/reduced graphene oxide nanocomposite coated on flexible carbon fiber paper. **Carbon**, v. 60, p. 109-116, 2013.

SHAKIR, I. *et al.* Layer by layer assembly of ultrathin V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> anchored MWCNTs and graphene on textile fabrics for fabrication of high energy density flexible supercapacitor electrodes. **Nanoscale**, v. 6, n. 8, p. 4125-4130, 2014.

SHIBATA, T. *et al.* Characterization of sputtered ZnO thin film as sensor and actuator for diamond AFM probe. **Sensors and Actuators A: Physical**, v. 102, n. 1-2, p. 106-113, 2002.

SHIVAKUMARA, S.; MUNICHANDRAIAH, N. Asymmetric supercapacitor based on nanostructured porous manganese oxide and reduced graphene oxide in aqueous neutral electrolyte. **Solid State Communications**, v. 260, p. 34-39, 2017.

SHI, W. *et al.* Achieving high specific charge capacitances in Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/reduced graphene oxide nanocomposites. **Journal of Materials Chemistry**, v. 21, n. 10, p. 3422-3427, 2011.

SILVA, R. A.; ORLANDI, M. O. Influence of synthesis route on the radiation sensing properties of ZnO nanostructures. **Journal of Nanomaterials**, v. 2016, 2016.

SIQUEIRA JUNIOR, J. R. *et al.* Immobilization of biomolecules on nanostructured films for biosensing. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 25, n. 6, p. 1254-1263, 2010.

SIQUEIRA JUNIOR, J. R. *et al.* Layer-by-layer assembly of carbon nanotubes incorporated in light-addressable potentiometric sensors. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 113, n. 33, p. 14765-14770, 2009.

SIQUEIRA JUNIOR, J. R. *et al.* Processing of electroactive nanostructured films incorporating carbon nanotubes and phthalocyanines for sensing. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 112, n. 24, p. 9050-9055, 2008.

SIQUEIRA JUNIOR, J. R.; GABRIEL, R. C.; GASPAROTTO, L. H. S. Layer-by-layer assembly of poly (vinylpyrrolidone)-embedded gold nanoparticles with carbon nanotubes for glycerol electro-oxidation. **Journal of Materials Science**, v. 51, n. 18, p. 8323-8330, 2016.

SIRELKHATIM, A. *et al.* Review on zinc oxide nanoparticles: antibacterial activity and toxicity mechanism. **Nano-Micro Letters**, v. 7, n. 3, p. 219-242, 2015.

STANKOVICH, S. *et al.* Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide. **Carbon**, v. 45, n. 7, p. 1558-1565, 2007.

SUBRAMANI, K.; SATHISH, M. Facile synthesis of ZnO nanoflowers/reduced graphene oxide nanocomposite using zinc hexacyanoferrate for supercapacitor applications. **Materials Letters**, v. 236, p. 424-427, 2019.

SUMBOJA, A. *et al.* Large areal mass, flexible and free-standing reduced graphene oxide/manganese dioxide paper for asymmetric supercapacitor device. **Advanced Materials**, v. 25, n. 20, p. 2809-2815, 2013.

SUNG, J. *et al.* Flexible micro-supercapacitors. **Journal of Power Sources**, v. 162, n. 2, p. 1467-1470, 2006.

SURIANI, A. B. *et al.* Electrical enhancement of radiation-vulcanized natural rubber latex added with reduced graphene oxide additives for supercapacitor electrodes. **Journal of Materials Science**, v. 52, n. 11, p. 6611-6622, 2017.

TANG, B. *et al.* Three-dimensional graphene networks and reduced graphene oxide nanosheets co-modified dye-sensitized solar cells. **RSC Advances**, v. 7, p. 45280-45286, 2017.

TANG, Z. *et al.* Biomedical applications of layer-by-layer assembly: from biomimetics to tissue engineering. **Advanced materials**, v. 18, n. 24, p. 3203-3224, 2006.

TRIGUEIRO, J. P. C.; LAVALL, R. L.; SILVA, G. G. Supercapacitors based on modified graphene electrodes with poly (ionic liquid). **Journal of Power Sources**, v. 256, p. 264-273, 2014.

VAYSSIERES, L. Growth of arrayed nanorods and nanowires of ZnO from aqueous solutions. **Advanced Materials**, v. 15, n. 5, p. 464-466, 2003.

VILIAN, A. E. *et al.* Pd nanospheres decorated reduced graphene oxide with multi-functions: Highly efficient catalytic reduction and ultrasensitive sensing of hazardous 4-nitrophenol pollutant. **Journal of Hazardous Materials**, v. 333, p. 54-62, 2017.

VILIAN, A. T. E. *et al.* Preparation of a reduced graphene oxide/poly-l-glutathione nanocomposite for electrochemical detection of 4-aminophenol in orange juice samples. **Analytical Methods**, v. 7, n. 13, p. 5627-5634, 2015.

VONLANTHEN, D. *et al.* A stable polyaniline-benzoquinone-hydroquinone supercapacitor. **Advanced Materials**, v. 26, n. 30, p. 5095-5100, 2014.

WAGH, M. S. *et al.* Modified zinc oxide thick film resistors as NH<sub>3</sub> gas sensor. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 115, n. 1, p. 128-133, 2006.

WANG, D. *et al.* Synthesis and electrochemical property of boron-doped mesoporous carbon in supercapacitor. **Chemistry of Materials**, v. 20, n. 22, p. 7195-7200, 2008.

WAN, Q. *et al.* Fabrication and ethanol sensing characteristics of ZnO nanowire gas sensors. **Applied Physics Letters**, v. 84, n. 18, p. 3654-3656, 2004.

WEI, W. *et al.* Manganese oxide-based materials as electrochemical supercapacitor electrodes. **Chemical Society Reviews**, v. 40, n. 3, p. 1697-1721, 2011.

WENG, Z. *et al.* Graphene–cellulose paper flexible supercapacitors. **Advanced Energy Materials**, v. 1, n. 5, p. 917-922, 2011.

WEN, Z. *et al.* Crumpled nitrogen-doped graphene nanosheets with ultra high pore volume for high-performance supercapacitor. **Advanced Materials**, v. 24, n. 41, p. 5610-5616, 2012.

WU, C. *et al.* Reduced graphene oxide as a dual-functional enhancer wrapped over silicon/porous carbon nanofibers for high-performance lithium-ion battery anodes. **Journal of Materials Science**, v. 52, n. 13, p. 7984-7996, 2017.

WU, Z. *et al.* High-energy MnO<sub>2</sub> nanowire/graphene and graphene asymmetric electrochemical capacitors. **ACS Nano**, v. 4, n. 10, p. 5835-5842, 2010.

XIA, K. *et al.* Hierarchical porous carbons with controlled micropores and mesopores for supercapacitor electrode materials. **Carbon**, v. 46, n. 13, p. 1718-1726, 2008.

XIE, H. *et al.* The effect of hydroquinone as an electrolyte additive on electrochemical performance of the polyaniline supercapacitor. **Materials Research Bulletin**, v. 50, p. 303-306, 2014.

XIAO, H. *et al.* High capacitance LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> microspheres with different microstructures as cathode material for aqueous asymmetric supercapacitors. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 738, p. 25-31, 2018.

XIE, K. *et al.* Carbon nanocages as supercapacitor electrode materials. **Advanced Materials**, v. 24, n. 3, p. 347-352, 2012.

XING, Z. *et al.* Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub> coated ZnO array for high-performance supercapacitors. **Journal of Power Sources**, v. 245, p. 463-467, 2014.

XIONG, S. *et al.* Controllable synthesis of mesoporous Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanostructures with tunable morphology for application in supercapacitors. **Chemistry-A European Journal**, v. 15, n. 21, p. 5320-5326, 2009.

XU, H. *et al.* Different crystal-forms of one-dimensional MnO<sub>2</sub> nanomaterials for the catalytic oxidation and adsorption of elemental mercury. **Journal of Hazardous Materials**, v. 299, p. 86-93, 2015.

XU, J. *et al.* Grain size control and gas sensing properties of ZnO gas sensor. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 66, n. 1-3, p. 277-279, 2000.

XU, X. *et al.* Walnut shell derived porous carbon for a symmetric all-solid-state supercapacitor. **Applied Surface Science**, v. 411, p. 170-176, 2017.

YANG, P. *et al.* Hydrogenated ZnO core-shell nanocables for flexible supercapacitors and self-powered systems. **ACS Nano**, v. 7, n. 3, p. 2617-2626, 2013.

YANG, P. *et al.* Preparation and application of PANI/N-doped porous carbon under the protection of ZnO for supercapacitor electrode. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 28, n. 10, p. 7333-7342, 2017.

YAN, J. *et al.* Advanced asymmetric supercapacitors based on Ni(OH)<sub>2</sub>/graphene and porous graphene electrodes with high energy density. **Advanced Functional Materials**, v. 22, n. 12, p. 2632-2641, 2012.

YU, D.; DAI, L. Self-assembled graphene/carbon nanotube hybrid films for supercapacitors. **The Journal of Physical Chemistry Letters**, v. 1, n. 2, p. 467-470, 2009.

YU, G. *et al.* Hybrid nanostructured materials for high-performance electrochemical capacitors. **Nano Energy**, v. 2, n. 2, p. 213-234, 2013.

ZHANG, A. J.; BIRSS, V. I.; VANÝSEK, P. Impedance characterization of thin electrochemically formed palladium oxide films. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 378, n. 1-2, p. 63-75, 1994.

ZHANG, J. *et al.* A high-performance asymmetric supercapacitor fabricated with graphene-based electrodes. **Energy & Environmental Science**, v. 4, n. 10, p. 4009-4015, 2011.

ZHANG, J. *et al.* Reduction of graphene oxide via L-ascorbic acid. **Chemical Communications**, v. 46, n. 7, p. 1112-1114, 2010.

ZHANG, J.; JIANG, J.; ZHAO, X. S. Synthesis and capacitive properties of manganese oxide nanosheets dispersed on functionalized graphene sheets. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 115, n. 14, p. 6448-6454, 2011.

- ZHANG, K. *et al.* Graphene/polyaniline nanofiber composites as supercapacitor electrodes. **Chemistry of Materials**, v. 22, n. 4, p. 1392-1401, 2010.
- ZHANG, L. L.; ZHAO, X. S. Carbon-based materials as supercapacitor electrodes. **Chemical Society Reviews**, v. 38, n. 9, p. 2520-2531, 2009.
- ZHANG, S.; LI, Y.; PAN, N. Graphene based supercapacitor fabricated by vacuum filtration deposition. **Journal of Power sources**, v. 206, p. 476-482, 2012.
- ZHANG, X. *et al.* Synthesis of porous NiO nanocrystals with controllable surface area and their application as supercapacitor electrodes. **Nano Research**, v. 3, n. 9, p. 643-652, 2010.
- ZHANG, Y. *et al.* Capacitive behavior of graphene-ZnO composite film for supercapacitors. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 634, n. 1, p. 68-71, 2009.
- ZHANG, Y. *et al.* Self-templated synthesis of nickel silicate hydroxide/reduced graphene oxide composite hollow microspheres as highly stable supercapacitor electrode material. **Nanoscale Research Letters**, v. 12, n. 1, p. 325, 2017.
- ZHANG, P. *et al.* Synthesis and optical property of one-dimensional spinel ZnMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanorods. **Nanoscale Research Letters**, v. 6, n. 1, p. 323, 2011.
- ZHAO, Y. *et al.* Highly compression-tolerant supercapacitor based on polypyrrole-mediated graphene foam electrodes. **Advanced Materials**, v. 25, n. 4, p. 591-595, 2013.
- ZHI, M. *et al.* Nanostructured carbon-metal oxide composite electrodes for supercapacitors: a review. **Nanoscale**, v. 5, n. 1, p. 72-88, 2013.
- ZHI, M. *et al.* Effects of pore structure on performance of an activated-carbon supercapacitor electrode recycled from scrap waste tires. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 2, n. 7, p. 1592-1598, 2014.
- ZHOU, C. *et al.* Construction of high-capacitance 3D CoO@ polypyrrole nano wire array electrode for aqueous asymmetric supercapacitor. **Nano Letters**, v. 13, n. 5, p. 2078-2085, 2013.
- ZHU, X. *et al.* Nanostructured reduced graphene oxide/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite as a high-performance anode material for lithium-ion batteries. **ACS Nano**, v. 5, n. 4, p. 3333-3338, 2011.

ZILONG, W. *et al.* High performance flexible solid-state asymmetric supercapacitors from MnO<sub>2</sub>/ZnO core-shell nanorods/specially reduced graphene oxide. **Journal of Materials Chemistry C**, v. 2, n. 7, p. 1331-1336, 2014.

## APÊNDICE A - PUBLICAÇÕES NO PERÍODO DO DOUTORADO

OLIVEIRA, D. A.; OLIVEIRA JUNIOR, O. N.; SIQUEIRA JUNIOR, J. R. Amperometric sensors based on carbon nanotubes in layer-by-layer films. In: **Label-Free Biosensing**. Springer, Cham, 2017. p. 239-259.

FÁVERO, V. O; OLIVEIRA, D. A.; LUTKENHAUS, J. L.; SIQUEIRA JUNIOR, J. R. Layer-by-layer nanostructured supercapacitor electrodes consisting of ZnO nanoparticles and multi-walled carbon nanotubes. **Journal of Materials Science**, v. 53, n. 9, p. 6719-6728, 2018.

OLIVEIRA, D. A.; GASPAROTTO, L. H. S.; SIQUEIRA JUNIOR, J. R. Processing of nanomaterials in Layer-by-Layer films: Potential applications in (bio) sensing and energy storage. **Anais da Academia Brasileira de Ciências**, v. 91, n. 2, 2019.

RANGEL, U. D. O. D.; BORGES, R.; OLIVEIRA, D. A.; ALMEIDA, L. S.; GELAMO, R. V.; SIQUEIRA JUNIOR, J. R.; ROSSINO, L. S.; MORETO, J. A. Corrosion and micro-abrasive wear behaviour of 2524-T3 aluminium alloy with PAni-NPs/PSS LbL coating. **Materials Research**, v. 22, n. 3, 2019.

OLIVEIRA, D. A.; LUTKENHAUS, J. L.; SIQUEIRA JUNIOR, J. R. Building up nanostructured layer-by-layer films combining reduced graphene oxide-manganese dioxide nanocomposite in supercapacitor electrodes. **Thin Solid Films**, v. 718, p. 138483, 2021.

OLIVEIRA, D. A.; MOLINNUS, D.; BEGING, S.; SIQUEIRA JUNIOR, J. R.; SCHÖNING. Biosensor based on self-assembled films of graphene oxide and polyaniline using a field-effect device platform. **Physica Status Solidi (a): Applications and Materials Science**, 2021, DOI 10.1002/pssa.202000747.