

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA

Letícia Toreti Scarabelot

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE PSEUDOCAPACITORES
DE AEROGÉIS DE Ni(OH)₂ INCORPORADOS COM
POLIPIRROL**

Florianópolis - SC
2016

Leticia Toreti Scarabelot

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE PSEUDOCAPACITORES
DE AEROGÉIS DE Ni(OH)₂ INCORPORADOS COM
POLIPIRROL**

Dissertação de mestrado submetida ao Curso de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica da Universidade Federal de Santa Catarina, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Elétrica.

Orientador: Prof. Carlos Renato Rambo, Dr.

Florianópolis - SC
2016

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Scarabelot, Leticia Toreti
Síntese e caracterização de pseudocapacitores de aerogéis
de Ni(OH)₂ incorporados com polipirrol / Leticia Toreti
Scarabelot ; orientador, Carlos Renato Rambo -
Florianópolis, SC, 2016.
101 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa
Catarina, Centro Tecnológico. Programa de Pós-Graduação em
Engenharia Elétrica.

Inclui referências

1. Engenharia Elétrica. 2. pseudocapacitor. 3. aerogel.
4. hidróxido de níquel. 5. polipirrol. I. Rambo, Carlos
Renato. II. Universidade Federal de Santa Catarina.
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica. III. Título.

Letícia Toreti Scarabelot

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE PSEUDOCAPACITORES
DE AEROGÉIS DE Ni(OH)₂ INCORPORADOS COM
POLIPIRROL**

Esta dissertação foi julgada adequada para a obtenção de Título de Mestre em Engenharia Elétrica e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica da Universidade Federal de Santa Catarina.

Florianópolis, 28 março de 2016.

Prof. Carlos Montero Gallup, Dr.
Coordenador do Curso

Banca examinadora:

Prof. Carlos Renato Rambo, Dr. (Orientador)
Universidade Federal de Santa Catarina

Daliana Muller, Dr.
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof. Françoise Toledo Reis, Dra.
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof. Nelson Jhoe Batistela, Dr.
Universidade Federal de Santa Catarina

Dedico este trabalho aos meus pais,
Verônica Toreti Scarabelot e Ciro
Angelo Scarabelot.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço aos meus pais, por todo apoio, carinho e confiança.

Gostaria de agradecer ao Professor Carlos Renato Rambo pela oportunidade de realizar este trabalho no LAMATE e agradeço muito o apoio e incentivo dos colegas, principalmente das meninas, Luciana Valgas, Daliana Muller, Geneviève Kreibich Pinheiro, Fernanda Roder, Mylena Mayara Matias Carrijo e Aline Manteiga Barreiro, que estiveram presentes em todos os momentos.

Aos meus amigos e meu namorado, Régis Rossi, pela paciência e incentivo.

Aos laboratórios LCM, LCME e VITROCER pelas análises realizadas, a Universidade Federal de Santa Catarina e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico pelo apoio financeiro.

"Feliz aquele que transfere o que sabe e aprende o que ensina."

(Cora Coralina)

RESUMO

O desenvolvimento de dispositivos de armazenamento de energia proporciona muitas vantagens para aplicações portáteis. Resistentes e estáveis, os supercapacitores são de suma importância para a tecnologia pois agregam características de alta densidade de potência e energia, vindas dos capacitores convencionais e das baterias, respectivamente. Neste trabalho foram desenvolvidos pseudocapacitores com eletrodos baseados em aerogéis de hidróxido de níquel (Ni(OH)_2) e como polímero condutor, polipirrol (PPy). Utilizando eletrólito gel de PVA/ H_3PO_4 , sendo materiais de fácil síntese e maior disponibilidade que apresentam efeito de pseudocapacitância. As propriedades físico-químicas e estruturais dos aerogéis foram analisadas através das técnicas de difração de raios X (DRX), espectroscopia de Raman, microscopia eletrônica de transmissão (TEM), termogravimetria (TGA), área superficial (BET), volume e tamanho de poro (BJH), espectroscopia de absorção (UV-VIS) e condutividade elétrica.

O dispositivo foi montado formando um sanduíche. O aerogel em forma de pó foi depositado em ambos os lados de um filme de PVA/ H_3PO_4 (eletrólito/separador) e fecharam-se os contatos com cobre, obtendo-se um dispositivo completo com dois eletrodos, separador e eletrólito. Por meio da voltametria cíclica e carga/descarga, o desempenho dos pseudocapacitores foi avaliado, onde a capacitância específica, densidades de energia, densidade de potência e resistência em série foram determinadas.

A capacitância específica apresentou aumento de 43 %, com a incorporação de PPy (276 F/g) e a resistência em série obtida apresentou a diminuição de 79 % (23,25 Ω/cm^2). Resultados esses que refletem o melhor desempenho e melhores propriedades eletroquímicas dos dispositivos de aerogéis de Ni(OH)_2 incorporados com PPy.

Palavras-chave: pseudocapacitor, aerogel, hidróxido de níquel, polipirrol, eletrólito gel.

ABSTRACT

The development of energy storage devices provides many advantages for portable applications. Rugged and stable, supercapacitors are of utmost importance for that technology, for aggregating high power and energy density characteristics, coming from conventional capacitors and batteries, respectively.

In this work, were developed pseudocapacitors with nickel hydroxide ($\text{Ni}(\text{OH})_2$) aerogel-based electrodes and a conductive polymer, polypyrrole (PPy). Using gel PVA/ H_3PO_4 electrolyte, , which are easily synthesizable materials with greater availability, and exhibit pseudocapacitance effect. The structural and physical-chemical properties of the aerogels were analyzed through X-ray diffraction (DRX), Raman spectroscopy, transmission electronic microscopy (TEM), thermogravimetry (TGA), specific surface area (BET), pore size and volume (BJH), absorption spectroscopy (UV-VIS) and electrical conductivity.

The device was assembled a sandwich geometry. Powdered aerogel was deposited onto both sides of a PVA/ H_3PO_4 film (electrolyte/separator) and the contacts were closed with copper, resulting on a complete device with two electrodes, separator and electrolyte. Through cyclic voltammetry and charge/discharge curves, the performance of the supercapacitors was devaluated, where the specific capacitance, power and energy densities and series resistance were determined.

The specific capacitance was increased by 43% with the incorporation of the PPy (276 F/g) and the series resistance obtained decreased by 79% ($23,25 \Omega/\text{cm}^2$) which reflects the highest performance and the best electrochemical properties of $\text{Ni}(\text{OH})_2$ aerogels based devices incorporated with PPy.

Keywords: pseudocapacitor, aerogel, nickel hydroxide, polypyrrole, gel electrolyte.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Diagrama de Ragone, comparando o desempenho dos dispositivos de armazenamento de energia.....	34
Figura 2 – Esquema de um capacitor de placas paralelas.	37
Figura 3 – Esquema do funcionamento do efeito de dupla camada.	38
Figura 4 – Representação do armazenamento eletroquímico de energia elétrica em um capacitor eletroquímico (pseudocapacitância).	40
Figura 5 – Estrutura do polímero condutor polipirrol.	43
Figura 6 – Representação da estrutura de um aerogel de sílica.....	46
Figura 7 – Métodos de secagem do alcoolgel. a) Aerogel, b) Xerogel, c) Criogel.	47
Figura 8 – Diagrama de fases do CO ₂ , apresentando o ponto crítico em 73,8 bar e 31 °C.	48
Figura 9 – Fluxograma da síntese do aerogel de Ni(OH) ₂	50
Figura 10 – Fluxograma da síntese do aerogel de Ni(OH) ₂ incorporado com polipirrol.	51
Figura 11 – Desenho esquemático da montagem do dispositivo pseudocapacitor.	53
Figura 12 – a) Alcoolgel de Ni(OH) ₂ , b) Aerogel de Ni(OH) ₂	61
Figura 13 – a) Alcoolgel Ni(OH) ₂ , b) Alcoolgel de Ni(OH) ₂ /0,2 PPy, c) Alcoolgel de Ni(OH) ₂ /0,4 PPy.	62
Figura 14 – Calcinação dos aerogéis de Ni(OH) ₂ em pó. a) Temperatura ambiente, b) 200 °C, c) 300 °C, d) 400 °C.....	62
Figura 15 – Remoção dos grupos hidroxila.	63
Figura 16 – Difratoograma de Raios X dos aerogéis de Ni(OH) ₂ em temperatura ambiente, 200 °C, 300 °C e 400 °C.	64
Figura 17 – Estrutura β-Ni(OH) ₂ e α-Ni(OH) ₂	65
Figura 18 – Difratoograma de Raios X dos nanocompósitos de Ni(OH) ₂ /PPy....	66
Figura 19 – Termograma do aerogel de Ni(OH) ₂ sem tratamento térmico.	67
Figura 20 – Termograma dos aerogéis de Ni(OH) ₂ , Ni(OH) ₂ /0,2PPy e Ni(OH) ₂ /0,4PPy.	68
Figura 21 – Espectros Raman do aerogel de Ni(OH) ₂ /PPy em diferentes concentrações.....	69
Figura 22 – Estrutura molecular do pirrol puro. a) protonado, b) puro, c) desprotonado.....	70
Figura 23 – Imagens de microscopia eletrônica de transmissão. a) Aerogel de Ni(OH) ₂ , b) Aerogel de Ni(OH) ₂ (400 °C).	71
Figura 24 – Espectros de transmitância para os aerogéis de Ni(OH) ₂ e aerogéis de Ni(OH) ₂ /PPy.	74
Figura 25 – Band Gap dos aerogéis. a) Aerogel de Ni(OH) ₂ sem tratamento térmico e aerogel de Ni(OH) ₂ calcinado à 200 °C, b) Aerogel de Ni(OH) ₂ calcinado à 300 °C e aerogel de Ni(OH) ₂ calcinado à 400 °C, c) Aerogel de Ni(OH) ₂ /0,2PPy calcinado à 200 °C e aerogel de Ni(OH) ₂ /0,4PPy calcinado à 200 °C.....	76

Figura 26 – Imagem mostrando dois dispositivos usados ao longo de um circuito para acender um LED.	77
Figura 27 – Voltamogramas dos dispositivos de aerogéis em diferentes taxas de varredura (5, 10, 25, 50, 75 e 100 mV/s). a) Aerogel de Ni(OH) ₂ , b) Aerogel de Ni(OH) ₂ (200 °C), c) Aerogel de Ni(OH) ₂ (300 °C), d) Aerogel de Ni(OH) ₂ (400 °C), e) Aerogel de Ni(OH) ₂ /0,2PPy(200 °C), f) Aerogel de Ni(OH) ₂ /0,4PPy(200 °C).....	79
Figura 28 – Formatos característicos de voltamogramas.	83
Figura 29 – Curvas de capacitância específica por diferentes taxas de varredura (5, 10, 25, 50, 75 e 100 mV/s) dos dispositivos de aerogéis. a) Aerogel de Ni(OH) ₂ , aerogel de Ni(OH) ₂ (200 °C), aerogel de Ni(OH) ₂ (300 °C), aerogel de Ni(OH) ₂ (400 °C), b) Aerogel de Ni(OH) ₂ /0,2PPy(200 °C) e aerogel de Ni(OH) ₂ /0,4PPy(200 °C).	83
Figura 29 – Curvas de carga/descarga dos dispositivos de aerogel de Ni(OH) ₂ (200 °C) e Ni(OH) ₂ /0,2PPy(200 °C) com densidade de corrente de 10 mA/g. .	87
Figura 31 – Gráfico de Ragone, relação entre densidade de energia e densidade de potência.....	88

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Comparação das propriedades eletroquímicas dos supercapacitores utilizando diferentes formas de carbono.	35
Tabela 2 – Comparação das propriedades eletroquímicas dos supercapacitores utilizando diferentes formas do óxido de níquel.	42
Tabela 3 – Comparação das propriedades eletroquímicas dos supercapacitores utilizando diferentes compósitos formados pelo polímero PPy.	44
Tabela 4 – Análises morfométricas para o aerogel de Ni(OH) ₂ com e sem tratamento térmico e aerogel de Ni(OH) ₂ com diferentes concentrações de PPy.	72
Tabela 5 – Resultados de Band Gap.	75
Tabela 6 – Condutividade dos aerogéis de Ni(OH) ₂ , Ni(OH) ₂ (200 °C), Ni(OH) ₂ /0,2PPy(200 °C) e Ni(OH) ₂ /0,4PPy(200 °C).....	77
Tabela 7 – Comparação entre capacitâncias específicas com taxa de varredura de 5 mV/s e suas respectivas áreas superficiais.	85
Tabela 8 – Densidade de energia, densidade de potência e resistência em série dos dispositivos de Ni(OH) ₂ (200 °C) e Ni(OH) ₂ /0,2PPy(200 °C) calculados a partir das curvas de carga/descarga com densidade de corrente de 50 mA/g.....	87

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

BET	Brunauer-Emmett-Teller
BJH	Barrett-Joyner-Halenda
DRX	Difratometria de raios X
DSC	Calorimetria Exploratória Diferencial
LAMATE	Laboratório de Materiais Elétricos
LCME	Laboratório central de microscopia eletrônica
PEDOT	Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)
PPy	Polipirrol
PVA	Polivinil álcool
Py	Pirrol
TEM	Microscopia Eletrônica de Transmissão
TGA	Análise termogravimétrica
UV-VIS	UV-Visível

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	27
1.1 OBJETIVOS	31
1.1.1 Objetivo Geral	31
1.1.2 Objetivos Específicos	31
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	33
2.1 SUPERCAPACITORES	33
2.1.1 Capacitância de Dupla Camada	36
2.1.2 Pseudocapacitância	38
2.2 ÓXIDOS METÁLICOS	40
2.3 POLÍMEROS CONDUTORES	42
2.4 ELETRÓLITO NO ESTADO SÓLIDO	45
2.5 AEROGEL.....	46
3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	49
3.1 MATERIAIS	49
3.2 MÉTODOS	49
3.2.1 Síntese de aerogéis	49
3.2.2 Tratamento Térmico	52
3.2.3 Síntese do Eletrólito	52
3.2.4 Elaboração do Dispositivo	52
4 CARACTERIZAÇÃO	55
4.1 DIFRATOMETRIA DE RAIOS X (DRX).....	55
4.2 ESPECTROMETRIA DE RAMAN	55
4.3 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO (TEM)	56
4.4 ANÁLISES TÉRMICAS	56
4.5 ANÁLISE DE ÁREA SUPERFICIAL (BET)	56
4.6 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO UV-VISÍVEL (UV-VIS).....	57
4.7 CONDUTIVIDADE	57
4.8 VOLTAMETRIA CÍCLICA.....	58
4.9 CARGA/DESCARGA.....	59
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	61
5.1 AEROGEL DE Ni(OH) ₂ e Ni(OH) ₂ /PPy	61
5.1.1 Tratamento térmico	62
5.1.2 Difratometria de Raios X (DRX)	63

5.1.3	Análise Térmica – Termogravimetria	67
5.1.4	Espectrometria de Raman	69
5.1.5	Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM).....	71
5.1.6	Análise de área superficial (BET)	72
5.1.7	Espectroscopia de Absorção na Região do UV-Visível (UV- VIS)	74
5.1.8	Condutividade	76
5.2	CARACTERIZAÇÃO DO DISPOSITIVO	79
5.2.1	Voltametria Cíclica	79
5.2.2	Carga/Descarga	86
6	CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	91
	REFERÊNCIAS	93

1 INTRODUÇÃO

Com a grande demanda de energia, atualmente novas formas de armazenamento de energia elétrica tem sido alvo de intensas pesquisas científicas. Diversas aplicações como dispositivos eletrônicos, veículos elétricos, equipamentos portáteis, entre outros, necessitam de armazenamento de energia cada vez mais eficiente.

Os supercapacitores oferecem a combinação de alta densidade de potência e densidade de energia, caracterizando pequenos dispositivos de baixo peso, capazes de armazenar carga na ordem de F/g (chegando a centenas de F/g).

Muitos óxidos metálicos e compósitos apresentam excelentes propriedades eletroquímicas para compor supercapacitores, porém a aplicação industrial desses materiais se mostra complexa devido ao alto custo de processamento, tensão de operação e toxicidade (GANGWAR *et al.*, 2013).

Os metais de transição são bastante promissores para aplicação em supercapacitores, o óxido de rutênio (RuO_2) apresenta uma alta capacitância específica, em torno de 1580 F/g, porém o alto custo e sua escassez na natureza o torna pouco atraente (WEI *et al.*, 2010) já o óxido de manganês (MnO_2) apresenta alta densidade de energia, baixo custo e abundância na natureza. Porém sua capacitância está em torno de 50 – 250 F/g, pois apresenta uma taxa de carga/descarga rápida e baixa condutividade.

Tanto óxido de níquel (NiO) quanto os hidróxidos de níquel (Ni(OH)_2) são de grande interesse para aplicações eletroquímicas pois apresentam uma boa relação custo benefício e alto comportamento pseudocapacitivo (GANGWAR *et al.*, 2013). O hidróxido de níquel é um importante material, pois dele é possível a obtenção de outros materiais, como por exemplo, o óxido de níquel, facilmente obtido pelo tratamento térmico do seu hidróxido (PATIL *et al.*, 2009). Hidróxidos de níquel estão sendo muito pesquisados para materiais eletroativos, com aplicação em biosensores (SALIMI *et al.*, 2006), capacitores eletroquímicos (ZHAO *et al.*, 2007), baterias (MCBREEN *et al.*, 2007), fotocatalise (YU, 2011), eletrocatalise e eletrossíntese (GAO, 2014) e sensores eletroquímicos (FAN *et al.*, 2014).

Para aumentar a atividade eletroquímica dos eletrodos, é importante a baixa cristalinidade do material, grande concentração de defeitos na estrutura e alta área superficial. Um exemplo é a capacitância específica do óxido de rutênio (IV), RuO_2 , amorfo reportado por Gujar *et*

al. (2006, p. 1482) que alcançou 700 F/g enquanto para o RuO₂ cristalino foi de apenas 380 F/g.

Existem vários métodos químicos para formação de nanoestruturas de hidróxido de níquel de fácil controle para alcançar estas características, como, precipitação química, síntese sol-gel, precipitação homogênea, deposição eletroquímica, deposição química, entre outros (PATIL *et al.*, 2009).

A combinação do processo sol-gel com o processo de secagem supercrítica forma um material altamente poroso de área superficial bastante elevada, importante característica que amplifica o transporte de íons e solventes através da rede mesoporosa, o controle desta estrutura permite a exploração dos processos eletroquímicos (ROLISON, 2001).

Com o intuito de melhorar as características, como; a condutividade, reversibilidade e resistência mecânica no processo de carga/descarga, muitas pesquisas vêm sendo feitas na incorporação de outros materiais, formando eletrodos híbridos. WEI *et al.* (2010) reporta um estudo da cobaltita de níquel (NiCo₂O₄), apresentando uma boa condutividade eletrônica e maior atividade eletroquímica comparado aos óxidos de níquel e os óxidos de cobalto, isso se deve ao fato de as reações redox incluírem contribuições vindas dos íons de níquel (Ni) e do cobalto (Co).

Relatos sobre incorporação de Co em hidróxido de níquel são feitos por Martins *et al.*, (2012, p. 2) e Sun *et al.*, (2013, p. 151), apresentando melhoras em algumas propriedades, como a resistência mecânica durante o processo de carga/descarga e aumentando a densidade de potência.

A aplicação de polímeros condutores em supercapacitores é atrativa pelo fato de possuírem alta densidade de carga e serem de baixo custo, tipicamente são formados pela oxidação química ou eletroquímica do monômero, também apresentam boa condutividade intrínseca com baixos *band gaps*. Os polímeros condutores mais pesquisados para aplicação em supercapacitores são: polipirrol, polianilina e o politiofeno (BURKE, 2000).

Armazenando e liberando carga através dos processos redox, a incorporação de polímeros condutores para formação de compósitos é bastante vantajosa podendo melhorar as propriedades dos óxidos e hidróxidos (SNOOK, 2011), Han *et al.* (2014, p. 9899) apresenta um dispositivo híbrido formado por óxido de manganês, polipirrol e nanofolhas de grafeno (MnO₂/PPy/rGO) com 404 F/g em 0,25 mA/g, utilizando óxido de ferro e polipirrol (Fe₂O₃/PPy) obteve-se 420 F/g (MALLOUKI *et al.*, 2007) em Murugan (2006, p. 317) um aumento de

40 mF/g para 300 F/g, com a incorporação de poli(3,4-etilenodioxitiofeno (PEDOT) na estrutura de trióxido de molibdênio (MoO_3), foi obtido.

Para compor um dispositivo de armazenamento de carga, na maioria das vezes o sistema é composto por dois eletrodos, um eletrólito e um separador (LIU *et al.*, 2010; SHUKLA, 2000). A maior parte dos supercapacitores utiliza eletrólitos líquidos, porém esta configuração pode apresentar desvantagens quanto à possibilidade de ocorrer o vazamento deste líquido durante seu uso, resultando em queda no desempenho do dispositivo e problemas de segurança (KIM, 2015).

Nos últimos anos pesquisas reconheceram os supercapacitores flexíveis, compostos por eletrólitos sólidos (géis), como dispositivos de armazenamento de energia portátil e promissores, devido à densidade de potência, longo ciclo de vida, portabilidade, compatibilidade ambiental, flexibilidade e estabilidade (CHEN *et al.*, 2015).

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo Geral

Esse trabalho objetiva a síntese e a caracterização de pseudocapacitores baseados em aerogéis e nanocompósitos de NiO com polímero condutor (polipirrol).

1.1.2 Objetivos Específicos

- Sintetizar o aerogel de hidróxido de níquel, aerogel de hidróxido de níquel incorporado com polipirrol e o filme usado como eletrólito/separador;
- Determinar as propriedades físico-químicas dos aerogéis, através das caracterizações: difratometria de Raios X – DRX, análises Térmicas – TGA, raman, microscopia eletrônica de transmissão – TEM, área Superficial - BET e BJH, espectroscopia de Absorção – UV-VIS e condutividade.
- Montar os dispositivos;
- Caracterizar os dispositivos montados, através das medidas de: voltametria cíclica e carga/descarga.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

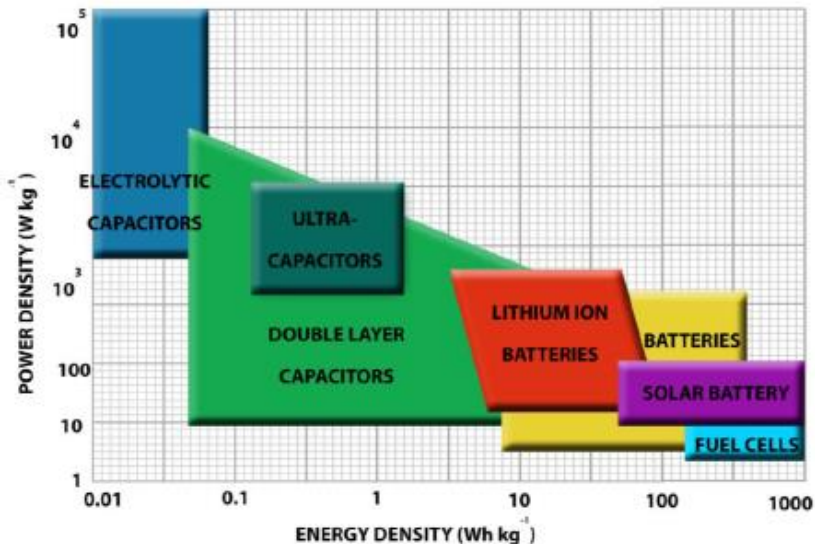
2.1 SUPERCAPACITORES

Os principais sistemas para armazenamento de energia elétrica são as baterias, células a combustível, capacitores convencionais e os supercapacitores. As baterias e células combustíveis são baseadas no armazenamento de energia por meio das reações químicas de oxidação e redução, conhecidas como processos faradáicos (LINDEN, 2002; WINTER, 2004; LIU *et al.*, 2010). Os capacitores convencionais armazenam energia elétrica por meio do campo elétrico entre as placas carregadas do capacitor, assim não há reações químicas e o efeito é puramente capacitivo (ZHANG *et al.*, 2009).

Os capacitores eletroquímicos ou supercapacitores possuem predominantemente o mecanismo da dupla camada, sendo o primeiro modelo patenteado a base de carbono de alta área superficial em 1957 pela *General Electric Company* (SHARMA, 2010). Posteriormente percebeu-se que adicionando o efeito dos processos faradáicos, utilizando grupos funcionais na superfície do eletrodo, era possível aumentar o armazenamento de carga (ZHANG *et al.*, 2009), dessa maneira o dispositivo adicionalmente apresenta um efeito similar as baterias e células combustível, apresentando melhor comportamento em relação a densidade de energia e densidade de potência, pois esses dispositivos são capazes de armazenar uma maior quantidade de energia e entregam esta energia com maior rapidez (LIU *et al.*, 2010; SHARMA, 2010).

Pelo gráfico de Ragone (Figura 1) percebemos que os supercapacitores ocupam uma lacuna deixada pelos outros sistemas (HOLMBERG *et al.*, 2014), este desempenho faz com que estes dispositivos sejam o foco para o armazenamento de energia.

Figura 1 – Diagrama de Ragone, comparando o desempenho dos dispositivos de armazenamento de energia.



Fonte: (HOLMBERG *et al.*, 2014)

Normalmente os supercapacitores são compostos por dois eletrodos, um eletrólito e um separador (LIU *et al.*, 2010; SHUKLA, 2000), semelhantemente as baterias (ZHANG *et al.*, 2009).

As propriedades elétricas dos supercapacitores são determinadas de acordo com os materiais utilizados para compor os eletrodos, havendo assim, vários tipos de supercapacitores (ultracapacitores, capacitores de dupla camada elétrica, supercapacitores redox, pseudocapacitores, entre outros) (SHARMA, 2010; KOTZ, 2000).

Os eletrodos são classificados como anodo (terminal negativo) e catodo (terminal positivo), podendo ser constituídos de vários materiais, tais como, carbono, óxidos metálicos e polímeros condutores (ZHANG *et al.*, 2009; SHARMA, 2010). Os capacitores de dupla camada elétrica, normalmente são baseados em carbono. Atualmente existem muitas formas de manufatura do carbono, Tabela 1, e seu mecanismo de armazenamento de carga está baseado na separação de cargas na interface do eletrodo/eletrólito. Já os pseudocapacitores além do efeito da dupla camada possuem o efeito faradáico das reações redox entre eletrodos e eletrólito, proveniente do uso de óxidos metálicos ou polímeros

condutores para compor o eletrodo (WINTER, 2004; ZHANG *et al.*, 2009). Normalmente os pseudocapacitores são constituídos de metais de transição, tais como: MnO_2 , RuO_2 , NiO , Co_3O_4 , Fe_3O_4 ou hidróxidos: $\text{Ni}(\text{OH})_2$, $\text{Co}(\text{OH})_2$, bem como polímeros condutores, por exemplo: polianilina, polipirrol e politiofeno (KE *et al.*, 2015).

Tabela 1 – Comparação das propriedades eletroquímicas dos supercapacitores utilizando diferentes formas de carbono.

Material	Capacitância (F/g)	Taxa de Varredura	Ref.
Graphene hydrogel	175	10 mV/s	XU <i>et al.</i> , 2010
Mesoporous carbon	173	~0,2 A/g	WU <i>et al.</i> , 2013
Carbide-derived carbono	190	5 mV/s	CHMIOLA <i>et al.</i> , 2006
Seaweeds-derived carbono	198	2 mV/s	RAYMUNDO-PIÑERO, 2006
Carbon sphere	173	2 mV/s	XIA <i>et al.</i> , 2012
N-enriched carbon	198	0.05 A/g	HULICOVA-JURCAKOVA, 2009
N-doped carbono fiber	202	1 A/g	CHEN <i>et al.</i> , 2012
Ordered mesoporous carbono	206	5 mV/s	XING <i>et al.</i> , 2009
Graphene/carbono black	138	10 mV/s	SUN <i>et al.</i> , 2013
Carbon nanotubes	167	50 mV/s	LOTA, 2007
Carbon fibers	303	0.7 A/g	DONG <i>et al.</i> , 2015
Carbon nanotubes/Co_3O_4	559	-	KE <i>et al.</i> , 2015
Carbon fiber cloth	197	0.1 A/g	ZHANG <i>et al.</i> , 2015

Fonte: Tabela adaptada de ZHANG *et al.* (2015, p. 4893)

2.1.1 Capacitância de Dupla Camada

Um capacitor convencional, de placas paralelas (Figura 2), armazena energia sob a forma de um campo eletrostático, com a aplicação de uma diferença de potencial entre os eletrodos, temos cargas positivas e negativas migrando na superfície dos eletrodos de polaridade oposta, e sua capacitância é medida em Farads (F):

$$C = \frac{Q}{V} \quad (\text{F}) \quad (1)$$

Onde:

Q = módulo da carga armazenada em cada placa [C];

V = é a diferença de potencial entre as placas [V].

Tipicamente os capacitores de placas paralelas tem sua capacitância diretamente proporcional a área de cada placa e da permissividade do dielétrico, ao mesmo tempo em que é inversamente proporcional a distância entre os eletrodos:

$$C = \frac{\epsilon_0 \cdot \epsilon_r \cdot A}{d} \quad (\text{F}) \quad (2)$$

onde:

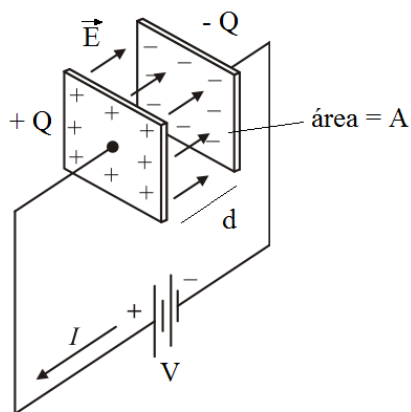
ϵ_0 = permissividade no vácuo;

ϵ_r = constante dielétrica do material;

A = área de cada eletrodo;

d = distância entre os eletrodos.

Figura 2 – Esquema de um capacitor de placas paralelas.

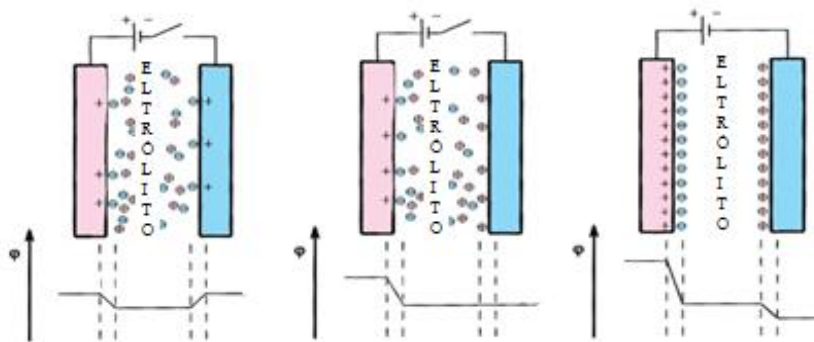


Fonte: Disponível em <<http://obaricentrodamente.blogspot.com.br/2013/08/um-pouco-sobre-capacitores.html>> Acesso em: 16 set. 2015.

Os capacitores eletroquímicos são baseados nos mesmos princípios básicos dos capacitores convencionais, porém possuem entre as placas um eletrólito que age como um condutor de íons (SNOOK, 2011) e as placas são denominadas de eletrodos. Os eletrodos são imersos no eletrólito, onde ocorre a reorganização espontânea das cargas na superfície dos eletrodos e uma reorientação dos íons na região do eletrólito próximo ao eletrodo (Figura 3).

Ocorre, então, a formação de uma camada de elétrons na superfície dos eletrodos e uma camada de íons do eletrólito, correspondendo ao capacitor de placas paralelas. Esta redistribuição de cargas é denominada de dupla camada elétrica, sendo a capacitância é uma constante que independe da tensão (BURKE, 2000).

Figura 3 – Esquema do funcionamento do efeito de dupla camada.



Fonte: (WINTER, 2004)

Neste caso, utilizando a equação 2 para determinar a capacitância, tem-se uma distância d muito pequena, pois neste caso ela representa a espessura da dupla camada elétrica e ϵ_r é a constante dielétrica do eletrólito (KOTZ, 2000), portanto há formação de dois capacitores, um em cada eletrodo. Sendo assim a capacitância determinada pela conexão em série de dois capacitores:

$$\frac{1}{c} = \frac{1}{c_1} + \frac{1}{c_2} \quad (3)$$

2.1.2 Pseudocapacitância

A pseudocapacitância é proveniente de uma carga faradáica originada das rápidas reações eletroquímicas reversíveis, que ocorrem entre os materiais do eletrodo e os íons do eletrólito (LIU *et al.*, 2010). Este efeito é similar as baterias e ocorre em todo o volume do material, o

armazenamento de carga, então, não ocorre somente na superfície, pelo efeito de dupla camada, resultando em uma maior capacitância.

A maior capacitância se deve ao fato do armazenamento de carga ser feito pela transferência de elétrons produzindo a oxidação de acordo com as Leis de Faraday (SHUKLA, 2000). Essas reações faradáicas ou reações redox são muito rápidas e, juntamente com a capacitância da dupla camada compõe a capacitância total (Figura 4).

A capacitância total de um pseudocapacitor pode ser expressa pela equação:

$$C = C_{dl} + C_{ps} \quad (4)$$

onde:

C_{dl} = capacitância da dupla camada;

C_{ps} = pseudocapacitância.

A maior parte da carga q das reações faradáicas é transferida para a superfície ou próxima a superfície do material do eletrodo, sendo dependentes da tensão V entre os eletrodos e descritas pela equação:

$$C_{ps} = \frac{dq}{dV} \quad (5)$$

Com a adsorção superficial dos íons do eletrólito, ocorrem reações redox envolvendo íons do eletrólito, bem como a dopagem e desdopagem do material ativo do eletrodo. A área superficial elevada e porosa é necessária para que ocorra o transporte de íons no material do eletrodo e alta condutividade para distribuir e recolher elétrons (BURKE, 2000).

A pseudocapacitância pode então ser calculada através da lei de Faraday:

$$C_{ps} = \frac{Q}{\Delta V} = \frac{n.F}{\Delta V} \quad (6)$$

onde:

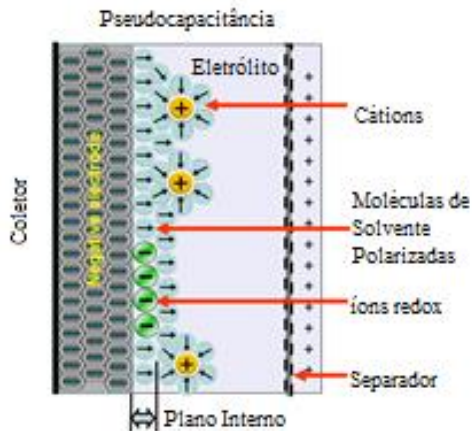
Q = representa a carga total envolvida nas reações redox em um mol do material;

ΔV = intervalo de potencial em que ocorrem as reações;

n = número de elétrons da reação;

F = constante de Faraday (96487 C).

Figura 4 – Representação do armazenamento eletroquímico de energia elétrica em um capacitor eletroquímico (pseudocapacitância).



Fonte: Disponível em <<http://datab.us/i/Pseudocapacitance>> Acesso em: 02 out. 2015.

2.2 ÓXIDOS METÁLICOS

Os óxidos metálicos de transição, hidróxidos metálicos e nitritos (LU, 2013) são considerados bons candidatos para aplicações eletroquímicas, pois apresentam baixa resistividade e alta capacitância específica (ZHANG *et al.*, 2009).

Os óxidos metálicos podem ser divididos em dois grupos: os óxidos metálicos nobres e os óxidos metálicos de baixo custo (LIU *et al.*, 2010). Em relação à capacitância específica o mais promissor material

para eletrodos é o RuO₂ que apresenta uma alta capacitância específica, em torno de 1580 F/g além de apresentar longo ciclo de vida, alta condutividade e boa reversibilidade (WEI *et al.*, 2010), porém este material faz parte do grupo dos óxidos nobres juntamente com o IrO₂, apresentando alto custo e escassez na natureza, apresentando desvantagens comerciais.

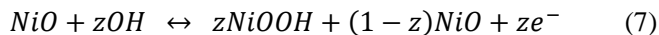
Assim outros materiais se mostram bons candidatos para compor eletrodos, como NiO, Ni(OH)₂, MnO₂, Co₂O₃, FeO, TiO₂, SnO₂, V₂O₅ e MoO (JAYALAKSHMI, 2008). Entretanto, os óxidos de baixo custo apresentam baixa condutividade e estabilidade (LIU *et al.*, 2010). Mesmo assim apresentam boas características, como a pseudocapacitância que, aliada a características de outros materiais incorporados, formando os compósitos, podem proporcionar alta capacitância específica.

Os supercapacitores baseados em óxidos metálicos de transição podem formar dois tipos de dispositivos (LU, 2013):

- Simétricos: quando o eletrodo negativo e o eletrodo positivo são iguais;
- Assimétricos: quando os eletrodos são diferentes, também conhecido como supercapacitor híbrido.

Normalmente a configuração assimétrica utiliza um material que tenha o efeito da dupla camada e outro material que apresente a pseudocapacitância.

Tanto óxido de níquel quanto os hidróxidos de níquel são de grande interesse para diversas aplicações, dentre elas as eletroquímicas pois, apresentam uma boa relação custo benefício e alto comportamento pseudocapacitivo (GANGWAR *et al.*, 2013). O processo faradáico adicionado pelo uso do óxido de níquel poroso é descrito pela equação 7:



Wu *et al.* (2006, p. 411) reportou um supercapacitor de NiO em eletrólito líquido apresentou 125 F/g, já em Patil *et al.* (2009, p. 341) utilizando β-Ni(OH)₂, obteve-se uma capacitância específica de 398 F/g.

A Tabela 2 traz alguns dispositivos reportados na literatura, utilizando diferentes formas do óxido de níquel. As propriedades eletroquímicas destes dispositivos apresentaram valores de capacitância

específica bastante elevados, com evidência para a melhora das propriedades quando formado o compósito de NiCo.

Tabela 2 – Comparação das propriedades eletroquímicas dos supercapacitores utilizando diferentes formas do óxido de níquel.

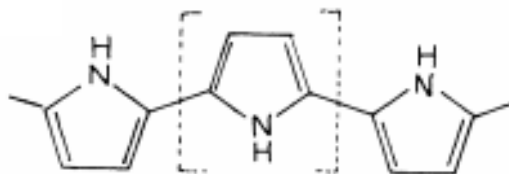
Eletrodos	Tipo de Eletrólito	Capacitância Específica (F/g)	Ref.
NiO	Líquido	125	WU, <i>et al.</i> , 2006
β -Ni(OH) ₂	Líquido	398	PATIL, <i>et al.</i> , 2009
Ni	Líquido	22	GANESH, <i>et al.</i> , 2006
NiO	Líquido	5	GANESH, <i>et al.</i> , 2006
NiCo	Líquido	722	WANG, <i>et al.</i> , 2011

2.3 POLÍMEROS CONDUTORES

Os polímeros condutores são atrativos pelo fato de possuírem alta densidade de carga e serem de baixo custo, tipicamente são formados pela oxidação química ou eletroquímica do monômero, também apresentam boa condutividade intrínseca com baixos *band gap*. Os estudos para aplicação destes materiais em supercapacitores vêm sendo realizada desde 1991, com início nos Estados Unidos pelo *Los Alamos National Laboratory* (LANL), inicialmente com foco no polímero condutor politiofeno (BURKE, 2000).

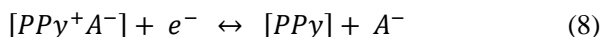
Os polímeros condutores mais pesquisados para aplicação em supercapacitores são: polipirrol, polianilina e politiofeno. O polipirrol, Figura 5, apresenta maior grau de flexibilidade no processo eletroquímico do que os outros polímeros condutores, devido a sua maior densidade e possui uma alta capacitância por unidade de volume (400-500 F/cm³), porém esta densidade é o que limita a condução de íons no interior do polímero, reduzindo a capacitância por grama, outra característica também é o fato de não poder ser dopado *tipo n*, porém a configuração mais promissora é utilizando os polímeros condutores como eletrodo positivo (SNOOK, 2011).

Figura 5 – Estrutura do polímero condutor polipirrol.



Fonte: (BAKSHI, 1987)

Polímeros condutores armazenam e liberam cargas através dos processos de oxidação e redução (pseudocapacitância). Quando ocorre a oxidação os íons do eletrólito se transferem para a rede do polímero e na redução eles são liberados e retornam para a solução, esse processo pode ser expresso pela equação 8:



As reações redox ocorrem por todo o material dos eletrodos, proporcionando altos valores de capacitância (LU, 2013).

Os supercapacitores constituídos de polímeros condutores podem formar três tipos de configurações (SNOOK, 2011):

- Tipo I: simétrico, formado por polímeros dopados *tipo p* nos dois eletrodos;
- Tipo II: assimétrico, formado por dois diferentes polímeros dopados *tipo p*;
- Tipo III: simétrico, formado pelo mesmo polímero, porém para o eletrodo positivo usa-se o polímero dopado *tipo p* e o polímero dopado *tipo n* é usado para o eletrodo negativo.

Em Tripathi (2006, p. 2984) foram reportados valores entre 78-137 F/g para um eletrodo de PPy formando um supercapacitor Tipo I, e em Hashmi *et al.* (1998, p. 30) uma capacitância 84 F/g para um supercapacitor no estado sólido, que utiliza como separador/eletrolito um filme a base de PVA-H₃PO₄.

Adicionalmente as propriedades dos polímeros condutores são vantajosas para formação de compósitos utilizando, carbono, óxidos e hidróxidos e outros compostos metálicos, alguns exemplos podem ser vistos na Tabela 3. Snook (2011, p. 5) mostra uma revisão de eletrodos simétricos de compósitos que tiveram suas propriedades melhoradas, tais como: condutividade, melhor ciclabilidade, estabilidade mecânica, capacitância específica e processamento. Por exemplo, a combinação de polipirrol com óxido de rutênio proporciona capacitâncias em torno de 500 F/g, porém há a desvantagem do alto custo. Entretanto o uso de óxido férrico apresenta capacitâncias próximas a 400 F/g, mostrando-se mais promissor e indicando o potencial uso de óxidos metálicos com maior abundância (SNOOK *et al.*, 2011).

Tabela 3 – Comparação das propriedades eletroquímicas dos supercapacitores utilizando diferentes compósitos formados pelo polímero PPy.

Eletrodos	Tipo de Eletrolito	Capacitância Específica (F/g)	Ref.
PPy	Gel	137	TRIPATHI, <i>et al.</i> , 2006
Fe ₂ O ₃ /PPy	Sólido	84	HASHIMI, <i>et al.</i> , 1998
MnO ₂ /PPy/rGO	Líquido	404	HAN, <i>et al.</i> , 2014
Fe ₂ O ₃ /PPy	Líquido	420	MALLOUKI, <i>et al.</i> , 2007
PPy/AG/Ni	Líquido	493	WEI, <i>et al.</i> , 2012

2.4 ELETRÓLITO NO ESTADO SÓLIDO

Dispositivos flexíveis, que podem funcionar com considerável deformação física, são de extrema importância atualmente, pela versatilidade da aplicação. A maior parte dos supercapacitores utiliza eletrólitos líquidos; porém, pode ocorrer o vazamento deste líquido durante seu uso resultando em queda no desempenho do dispositivo e problemas de segurança (KIM, 2015).

Atualmente os supercapacitores flexíveis foram reconhecidos como dispositivos de armazenamento de energia portátil e promissores, devido à densidade de potência, longo ciclo de vida, portabilidade, compatibilidade ambiental, flexibilidade e estabilidade (CHEN *et al.*, 2015). Alguns componentes devem ser agregados para alcançar robustez mecânica e bom desempenho eletroquímico. Vários sistemas de eletrólitos flexíveis vêm sendo desenvolvidos, como o polivinil álcool (PVA), que está relatado em muitos estudos, juntamente com ácidos como, H_2SO_4 (CHEN *et al.*, 2015), KOH (FADAKAR *et al.*, 2015) e H_3PO_4 (ZHANG *et al.*, 2014). Por meio do método de evaporação do solvente, apresenta fácil preparação, hidrofobicidade, boa formação de película e estabilidade química (FEI *et al.*, 2014).

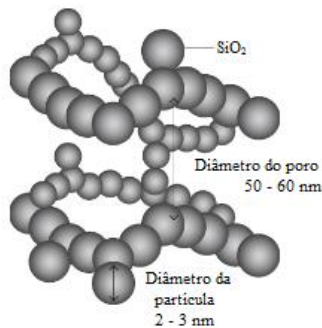
Em Kim (2015, p. 115), foi desenvolvido um sanduíche com dois eletrodos baseados em grafeno e eletrólito sólido de PVA/ H_2SO_4 , resultando uma capacitância elevada de 90,6 F/g, com o desempenho satisfatório quando submetido a condições adversas (dobragem ou torção). Peng *et al.*, (2013, p. 2155) utilizando eletrólito gel de PVA/ H_3PO_4 , no supercapacitor de MnO_2 /grafeno obteve supercapacitância específica de 267 F/g. Já para eletrodos de carbono utilizando eletrólito gel de PVA/ KOH valores até 136 F/g foram obtidos (Yu *et al.*, 2013).

2.5 AEROGEL

Em 1931, Kistler mostrou a possibilidade de remover líquidos dos alcoolgéis sem que a estrutura sólida fosse danificada, transformando o líquido em um fluido supercrítico antes de removê-lo dos poros da estrutura sólida (NORRIS, 2005).

A Figura 6 apresenta a estrutura dos aerogéis, sendo materiais altamente porosos (80 % a 99 % de porosidade) e sua área superficial é bastante elevada (100 a 1000 m²/g) (PINHEIRO, 2013). Possui, além disso, importantes características físicas como: área superficial elevada, estrutura mesoporosa em escala nanométrica, densidade baixa e controlável, bem como a fácil incorporação de reagentes moleculares em escala nanométrica, devido ao volume contínuo de poros (ROLISON, 2001).

Figura 6 – Representação da estrutura de um aerogel de sílica.



Fonte: (THAPLIYAL, 2014)

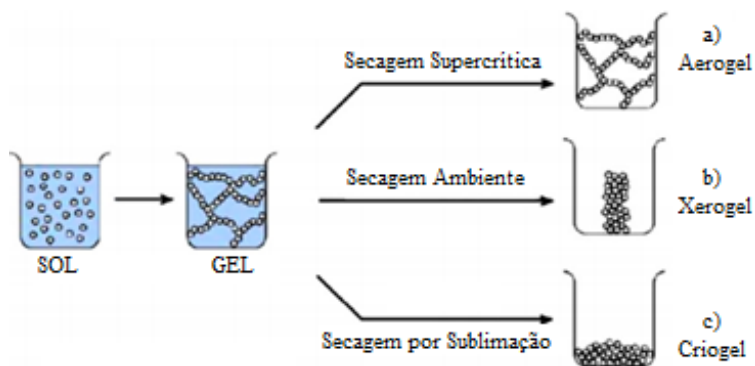
São inúmeras as aplicações dos aerogéis, incluindo isoladores térmicos, aplicações catalíticas, substratos com baixa constante dielétrica, filtros e absorvedores de gases, coletores de micrometeoros, camadas de resistência acústica, armazenamento de resíduos nucleares, biosensores, aplicações eletroquímicas, entre outras (NORRIS, 2005). A utilização dos aerogéis para o armazenamento e conversão de energia está sendo recentemente estudada (IWAI, 2013), pois a área superficial específica elevada do aerogel amplifica o transporte de íons e solventes através da

rede mesoporosa e o controle da estrutura permite a exploração dos processos eletroquímicos (ROLISON, 2001).

A formação de um aerogel é basicamente a combinação de um processo sol-gel com um processo de secagem supercrítica (SHIMOYAMA, 2010).

Para a produção dos aerogéis, primeiramente é aplicado o método sol-gel para obter uma suspensão de partículas coloidais, onde a fase dispersa é um sólido e o meio de dispersão é um líquido chamado de “sol”, onde ocorrem reações químicas de polimerização (hidrólise e policondensação) para a formação do gel. O gel por sua vez é um material de dupla fase, ou seja, um corpo sólido que é ocupado por um solvente, que apresenta características de sólido e de líquido, uma vez que possui forma de um sólido e densidade de um líquido (SILVA JR., 2009; ALMEIDA, 2013). Posteriormente, a fração líquida do gel deve ser removida para formar o material, podendo ocorrer de variadas formas (Figura 7).

Figura 7 – Métodos de secagem do alcoolgel. a) Aerogel, b) Xerogel, c) Criogel.



Fonte: (GARCÍA-GONZÁLEZ *et al.*, 2012)

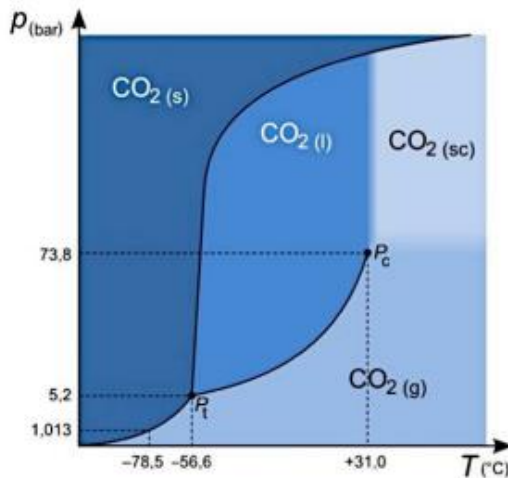
Para esta etapa aplica-se o método de secagem supercrítica, onde a substituição desta fração líquida, que ainda está presente no interior do gel, ocorre no estado supercrítico do CO₂. Desta forma, a nanoestrutura porosa do gel é mantida, e a retração nas dimensões do material é muito pequena, formando o aerogel (PESSANHA, 2009; BRINKER, 2013).

O processo de secagem supercrítica é um método que preserva os poros e as propriedades da estrutura original, utilizando fluidos supercríticos, pois apresentam o estado intermediário de transição vapor-líquido e assim a tensão superficial desaparece possibilitando a eliminação do solvente sem colapsar os poros da estrutura (GARCÍA-GONZÁLEZ *et al.*, 2012).

A utilização de CO₂ líquido foi inserida no processo de secagem supercrítica porque os solventes orgânicos utilizados como, etanol, metanol ou acetona, são inflamáveis e apresentam perigo, já que o processo ocorre nas coordenadas críticas do solvente. Utilizando o CO₂ líquido, o ponto crítico é atingido à pressão de 73,8 bar e temperatura de 31 °C, conforme representação na Figura 8, já para o etanol, por exemplo, o ponto crítico é alcançado com 65 atm de pressão e, a uma temperatura de 243,1 °C (AEGERTER, 2011). Sendo assim esta técnica foi aprimorada com o uso de CO₂ líquido, uma vez que este é um composto inerte, que possui menor pressão e menor temperatura crítica.

O processo de secagem supercrítica com CO₂ líquido foi responsável pela internacionalização do aerogel como uns dos materiais mais densos e leves do mundo (BRINKER, 2013).

Figura 8 – Diagrama de fases do CO₂, apresentando o ponto crítico em 73,8 bar e 31 °C.



Fonte: (DE CONTO, 2012)

3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1 MATERIAIS

Para síntese dos aerogéis foram utilizados os seguintes materiais: cloreto de níquel hexahidratado ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) da marca VETEC, álcool etílico absoluto 99,5 % da marca Synth, óxido de propileno 99 %, pirrol 98 % (Py), persulfato de amônia (APS) como agente oxidante e acetona 99,9 % da marca Sigma Aldrich.

Para a síntese do filme foram utilizados: água destilada, poli (vinil álcool) (PVA) 98-99 % hidrolisado da marca Sigma Aldrich e ácido fosfórico (H_3PO_4) 85 % da marca VETEC.

Para os contatos dos dispositivos foram utilizadas fitas de cobre.

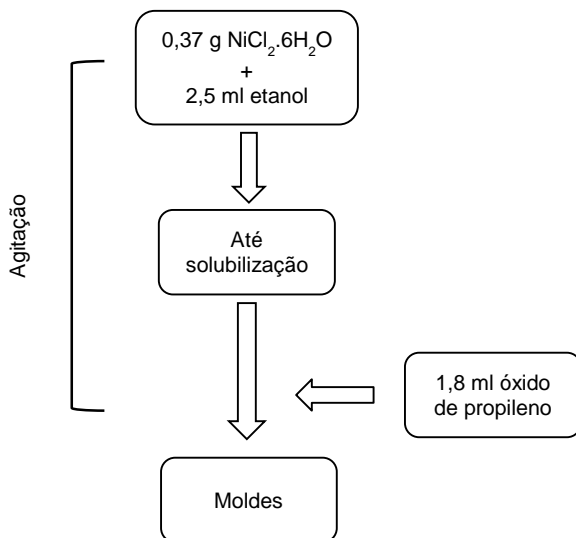
3.2 MÉTODOS

3.2.1 Síntese de aerogéis

Foram sintetizados aerogéis de óxido de níquel e aerogéis de óxido de níquel incorporados com diferentes concentrações de PPy.

A rota empregada para a síntese do aerogel de óxido de níquel foi baseada em Gash (2004, p. 6), com alteração na concentração de óxido de propileno, que atua como o catalisador da reação, para que a gelificação ocorresse com maior velocidade.

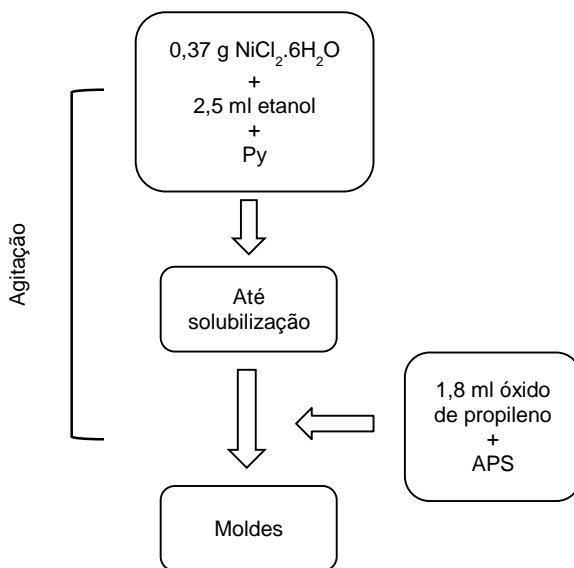
Para a síntese do alcoolgel foi preparada uma solução com 0,37 g de $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ em 2,5 ml de etanol, sob agitação até a completa dissolução. Em seguida adicionou-se 1,8 ml de óxido de propileno, sob agitação constante. A solução final foi vertida em moldes, o processo completo está representado na Figura 9. Este sol foi deixado em repouso para a formação do gel, por períodos até 24 horas.

Figura 9 – Fluxograma da síntese do aerogel de Ni(OH)₂.

O alcoolgel obtido foi mantido em etanol por 24 horas. Após a estabilização do gel, foram realizadas trocas de solvente gradativamente, pois o solvente deve difundir para a estrutura, onde seu solvente inicial, etanol, foi substituído por acetona, viabilizando a secagem supercrítica.

Para a síntese do aerogel de Ni(OH)₂ incorporado com polipirrol (PPy), descrito no fluxograma (Figura 10). Na primeira etapa juntamente com 0,37 g de NiCl₂.6H₂O em 2,5 ml de etanol foram adicionadas diferentes concentrações do monômero pirrol (0,2 e 0,4 mol/L) e persulfato de amônia - APS (0,030 e 0,060 g) correspondente a concentração do pirrol, o restante do procedimento como descrito anteriormente. O monômero pirrol foi destilado sob vácuo e acondicionado sob refrigeração à 8 °C, evitando assim a oxidação do monômero.

Figura 10 – Fluxograma da síntese do aerogel de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ incorporado com polipirrol.



Os géis foram submetidos ao processo de secagem supercrítica para que o líquido no interior dos poros do gel seja substituído por um gás (CO_2), formando assim um aerogel mesoporoso.

O equipamento para secagem supercrítica do alcoolgel foi o SPI-DRY Critical Point Dryer E3100, disponível no LaMatE, e as condições supercríticas do processo, utilizando o CO_2 líquido foram pressão crítica de 70 atm e temperatura crítica de 32 °C.

3.2.2 Tratamento Térmico

Os aerogéis foram submetidos a tratamentos térmicos, para modificação estrutural e dimensional das nanoestruturas formadas. Para o tratamento térmico foi utilizado um Forno Mufla na temperatura desejada por 2 horas. Os aerogéis de óxido de níquel foram submetidos a tratamento térmico em diferentes temperaturas (200, 300 e 400 °C). Já os aerogéis de hidróxido de níquel incorporados com polipirrol foram submetidos à 200 °C.

3.2.3 Síntese do Eletrólito

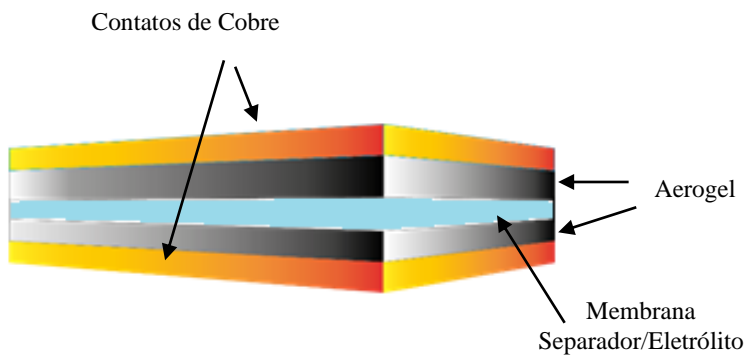
A síntese do filme utilizado como eletrólito e separador foi baseada em Fei *et al.* (2014, p. 489). Uma solução contendo 6 g de PVA, 6 g de H₃PO₄ e 60 ml de água destilada foi agitada sob aquecimento de 85 °C até solubilização completa, posteriormente foi vertido em uma placa de Petri (plástico), esse filme foi deixado em condições ambientes até evaporar o excesso de água.

3.2.4 Elaboração do Dispositivo

A Figura 11 descreve a composição do dispositivo, que foi montado formando um sanduíche, em que o pó do aerogel foi depositado em ambos os lados do filme (eletrólito/separador). Para os contatos, folhas de cobre foram utilizadas.

Esta configuração sólida foi escolhida devido à dificuldade em depositar o pó do aerogel diretamente no cobre. O filme possibilitou a fácil deposição por ser um gel sólido. Adicionalmente isso evita que o pó se solte, podendo ocasionar um curto circuito. O resultado foi um dispositivo completo com dois eletrodos, separador/eletrólito e extremamente leve.

Figura 11 – Desenho esquemático da montagem do dispositivo pseudocapacitor.



Fonte: (Autor)

4 CARACTERIZAÇÃO

4.1 DIFRATOMETRIA DE RAIOS X (DRX)

A análise de DRX foi realizada no Laboratório de Caracterização Microestrutural da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), utilizando um difratômetro de raios X usando Cu K α , $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$ modelo X-Pert. Os picos observados foram comparados com a base de dados JCPDS (cartões de identificação do *Joint Committee on Powder Diffraction Standards*).

As propriedades estruturais estão intimamente relacionadas com as propriedades eletroquímicas do material. O DRX determina a estrutura cristalográfica e o tamanho do cristalito.

Para estimar o tamanho médio das partículas sintetizadas utilizou-se a equação de Debye-Scherrer:

$$0,9 \cdot \lambda = d \cdot B \cdot \cos(\theta) \quad (9)$$

onde:

d = tamanho das partículas (nm);

λ = comprimento de onda do equipamento ($1,54056 \text{ \AA}$);

B = largura de linha à meia altura do pico de difração de maior intensidade (rads);

θ = ângulo de incidência do feixe de raios-X no pico mais intenso do difratograma.

4.2 ESPECTROMETRIA DE RAMAN

Os espectros de Raman, para avaliação das características das ligações químicas, foram obtidos com o Espectrômetro de Raman com transformada de Fourier (InnoRam B&W TEK) com o laser excitado em 532 nm do Laboratório de Materiais Elétricos (LAMATE) da UFSC.

4.3 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO (TEM)

Para avaliar a nanoestrutura do aerogel e sua distribuição fractal, foi realizada a análise de microscopia eletrônica de transmissão (TEM).

Para isso, os aerogéis de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ foram macerados e depositados sobre um grid de carbono para posterior análise. As imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET, JEM-1011) foram adquiridas a 100 kV no equipamento disponível no Laboratório Central de Microscopia Eletrônica (LCME) da UFSC. As amostras foram depositadas nos porta amostras como mencionado, à temperatura ambiente.

4.4 ANÁLISES TÉRMICAS

Para avaliar a estabilidade térmica dos aerogéis, foram analisadas as amostras de aerogel de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ em temperatura ambiente, aerogel de $\text{Ni}(\text{OH})_2/0,2\text{PPy}$ e aerogel de $\text{Ni}(\text{OH})_2/0,4\text{PPy}$ com o equipamento de análises térmicas-DSC/ATD/TG (TA Instruments) do Laboratório de Materiais Vitrocerâmicos (VITROCER) da UFSC. Esses materiais foram aquecidos de 20 a 1000 °C, sob taxa de aquecimento de 10 °C/min, e atmosfera de ar, obtendo-se resultados de Termogravimetria (TGA).

4.5 ANÁLISE DE ÁREA SUPERFICIAL (BET)

Por meio de isotermas de adsorção e dessorção com N_2 à 77 K (Quantachrome New 1200E) do LAMATE da UFSC, foram analisados importantes parâmetros estruturais dos aerogéis. A área superficial, volume de poro e raio de poro foram analisados pelos métodos BET (Brunauer-Emmett-Teller) e BJH (Barrett-Joyner-Halenda), as amostras foram submetidas a 150 °C sob vácuo de 10^{-5} Torr por 2 h para remoção da umidade e gases adsorvidos na superfície. Durante a determinação da área superficial específica, a célula que contém a amostra foi imersa em nitrogênio líquido (-196 °C).

4.6 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO UV-VISÍVEL (UV-VIS)

O espectro de UV-VIS dos aerogéis foram obtidos no espectrofotômetro (SP-220, Biospectro) do LAMATE da UFSC. Para medir a transmitância em %, as amostras de aerogel foram solubilizadas em água deionizada e dispersas por 30 minutos em banho de ultrassom, para posterior análise.

O *band gap* ótico é determinado utilizando a equação de Tauc:

$$(\alpha \cdot h \cdot \nu)^n = B \cdot (h \cdot \nu - E_g) \quad (10)$$

onde:

α = absorvância ($-\log(T)$);

$h\nu$ = energia do fóton incidente;

B = constante característica do material;

$n = 2$ (*band gap* direto).

A partir das medidas de transmitância em %, foi plotado o gráfico de Tauc e o *band gap* foi determinado através da intersecção de $(\alpha h\nu)^2$ e $h\nu$.

4.7 CONDUTIVIDADE

Utilizando o equipamento Agilent E4980A 20 Hz – 2MHz, precision LCR Meter, do LAMATE da UFSC, a condutividade (σ) dos aerogéis foram determinadas a partir dos resultados de resistências dos materiais com o método das duas pontas de prova, utilizando as equações:

$$R = \frac{\rho \cdot L}{A} \quad (11)$$

onde:

R = resistência (Ω);

ρ = resistividade (Ωm);

L = comprimento (m);

A = secção (m^2)

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \quad (12)$$

onde:

σ = condutividade (S/m);

Foram montadas pastilhas de 1,7 mm de espessura e 4,6 mm de diâmetro, com o pó dos aerogéis com dois contatos de cobre. As medidas foram realizadas em temperatura ambiente.

4.8 VOLTAMETRIA CÍCLICA

A voltametria cíclica investiga a resposta eletroquímica do material, avaliando seus picos redox, cinética das reações e reversibilidade dos processos. Acontece a varredura nos dois sentidos do potencial elétrico a uma taxa de varredura constante, no intervalo especificado, utilizando o equipamento Agilent B2912A, do LAMATE da UFSC. No voltamograma temos o potencial aplicado e a respectiva corrente medida.

Pode-se estimar a capacitância (Farads) do dispositivo baseando-se na área de meio voltamograma (apenas um sentido de varredura).

$$C = \frac{Q}{\Delta V} = \frac{\int_0^t i(t) dt}{V_2 - V_1} = \frac{\int_{V_1}^{V_2} i(V) dV}{v \cdot (V_2 - V_1)} \quad (13)$$

E a capacitância específica (F/g) foi calculada através da razão da capacitância (em Farads) pela massa dos eletrodos (NAM, 2002), ou seja, a massa de aerogel de hidróxido de níquel. Variando a velocidade de varredura, pode-se analisar mudanças na capacitância e obter informações sobre a cinética das reações eletroquímicas.

Foram levantados os voltamogramas para os dispositivos de aerogel de óxido de níquel, no intervalo de -1 a 1 V e com diferentes taxas de varredura (5, 10, 25, 50, 75 e 100 mV/s), obtendo-se um gráfico comparativo entre capacitância específica e temperatura. A mesma metodologia foi utilizada para caracterizar os dispositivos com diferentes concentrações de polipirrol, obtendo-se um gráfico comparativo entre capacitância específica e concentração.

4.9 CARGA/DESCARGA

Para analisar as curvas de carga/descarga dos dispositivos foi feito o método Galvanostático, onde se mede a variação do potencial pelo tempo enquanto ocorrem a carga e a descarga do dispositivo submetido a uma corrente constante. O equipamento utilizado foi uma fonte de tensão e corrente com capacidade de medir curvas características em DC, sendo o tempo definido pelo conversor analógico digital. O valor em módulo desta corrente é idêntico para a carga e a descarga, porém com sinais contrários, o que inverte o sentido da corrente em cada momento. A densidade de corrente utilizada foi de 10 e 50 mA/g.

Destas curvas pode-se calcular a densidade de energia (E, Wh/kg), a resistência em série equivalente (ESR, Ω) e a densidade de potência (P, kW/kg) do dispositivo, de acordo com as seguintes equações (YU *et al.*, 2012):

$$E = \frac{C \cdot \Delta V^2}{2} \cdot \frac{1000}{3600} \quad (14)$$

$$ESR = \frac{iR_{drop}}{2 \cdot I} \quad (15)$$

$$P = \frac{I \cdot \Delta V}{2 \cdot m_{ac}} \cdot 1000 \quad (16)$$

onde:

I = corrente de descarga (A);

m_{ac} = massa do material ativo;

ΔV = variação de tensão após a carga completa;

iR_{drop} = queda de tensão entre as extremidades durante a carga e descarga.

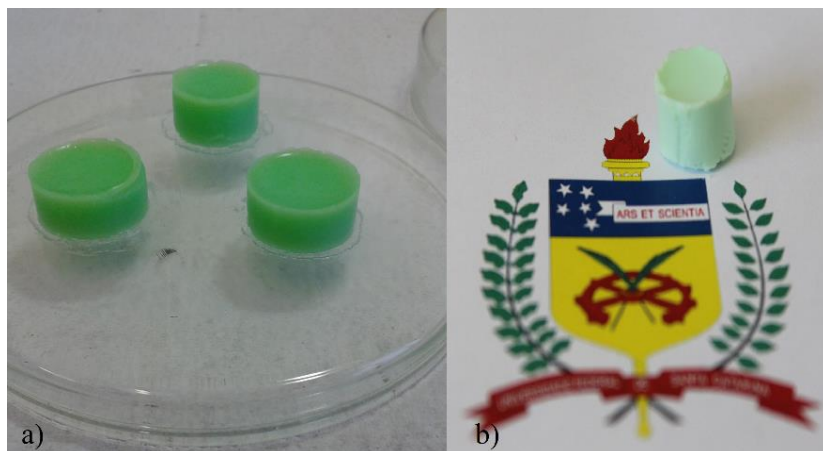
Os dispositivos analisados foram os Ni(OH)₂ (200 °C) e Ni(OH)₂/0,2PPy(200 °C), para determinar os efeitos da incorporação do polímero.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 AEROGEL DE $\text{Ni}(\text{OH})_2$ e $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{PPy}$

Os alcoolgéis (Figura 12a) e os aerogéis (Figura 12b) obtidos ficaram bastante semelhante aos sintetizados por Gash (2004, p. 22), apresentando coloração esverdeada.

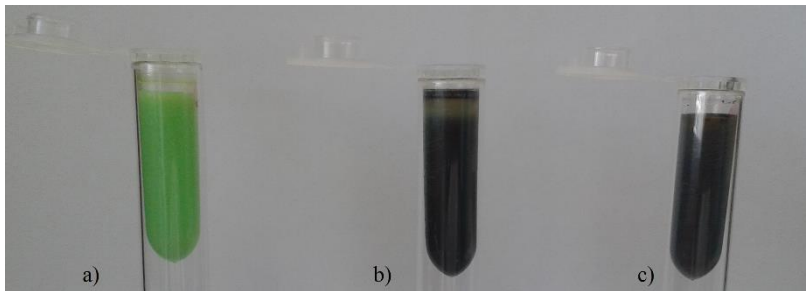
Figura 12 – a) Alcoolgel de $\text{Ni}(\text{OH})_2$, b) Aerogel de $\text{Ni}(\text{OH})_2$.



A Figura 13 apresenta a incorporação do PPy no álcoolgel de $\text{Ni}(\text{OH})_2$. Segundo Rolinson (2001, p. 972), a incorporação de polímero condutor após a gelificação do alcoolgel de óxidos metálicos geram aerogéis com baixas propriedades eletroquímicas, pois ocorre uma distribuição não homogênea do polímero. Já para incorporação durante a gelificação, o polímero atinge distribuição homogênea devido ao controle microestrutural. Desta forma, o monômero pirrol (Py) foi incorporado durante a gelificação. Os alcoolgéis e aerogéis incorporados com o polímero condutor, apresentaram a mesma textura, porém com maior fragilidade e partindo de uma coloração esverdeada, Figura 13a, para uma coloração preta, como vistos nas Figuras 13b e 13c. A limitação para o desenvolvimento de uma elevada incorporação do polímero e,

consequentemente de suas propriedades, é a incapacidade de sua oxidação e gelificação do alcoolgel com altas concentrações de polímero condutor.

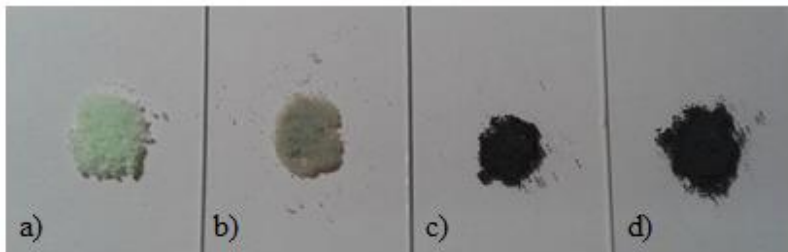
Figura 13 – a) Alcoolgel $\text{Ni}(\text{OH})_2$, b) Alcoolgel de $\text{Ni}(\text{OH})_2/0,2$ PPy, c) Alcoolgel de $\text{Ni}(\text{OH})_2/0,4$ PPy.



5.1.1 Tratamento térmico

Após a calcinação do aerogel de $\text{Ni}(\text{OH})_2$, Figura 14a, em cada temperatura por 2 h, a cor do material se modificou, como pode ser observado nas Figuras 14b a 14d, indicando possivelmente uma transformação na composição. Quanto maior a temperatura de calcinação mais escuro ficou o aerogel, inicialmente verde (GANGWAR *et al.*, 2013).

Figura 14 – Calcinação dos aerogéis de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ em pó. a) Temperatura ambiente, b) 200 °C, c) 300 °C, d) 400 °C.



Após a síntese do material o produto formado durante o processo sol-gel consiste em hidróxido de níquel. O processo de calcinação altera significativamente a estrutura do material. Com o tratamento térmico ocorre a remoção dos grupos hidroxila presentes na estrutura, processo detalhado na Figura 15, ocorrendo assim a formação do óxido, com a tendência do crescimento do cristalito, de acordo com as seguintes reações (WU *et al.*, 2006):

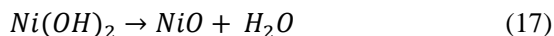
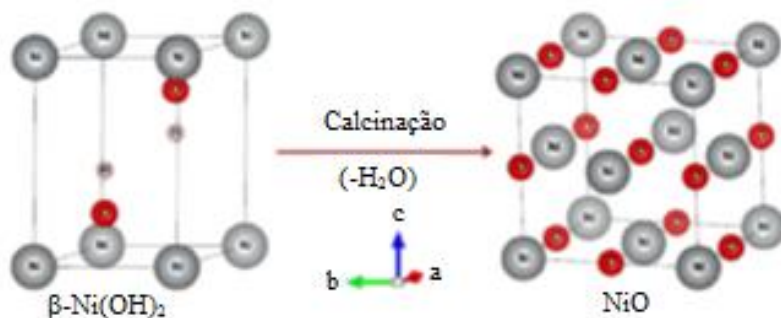


Figura 15 – Remoção dos grupos hidroxila.



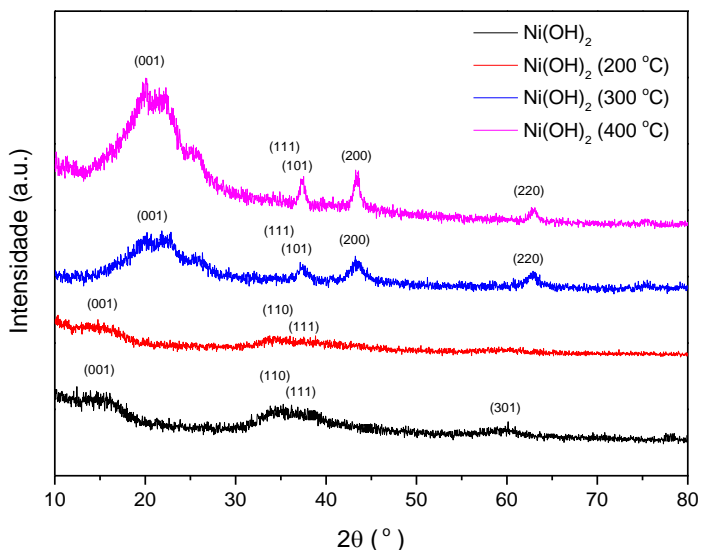
Fonte: (GANGWAR *et al.*, 2013)

5.1.2 Difractometria de Raios X (DRX)

A Figura 16 mostra o difratograma dos aerogéis de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ calcinados em diferentes temperaturas. O aerogel em temperatura ambiente e em $200\text{ }^\circ\text{C}$, apresentam picos característicos de uma estrutura $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$ (HALL *et al.*, 2015) com picos (001) em $2\theta = 13,75\text{ }^\circ$, (110)/(111) em $2\theta = 35,71\text{ }^\circ$ e (301) em $2\theta = 59,89\text{ }^\circ$, bastante semelhante ao aerogel de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ sintetizado por Gash (2004, p. 21). Já a temperaturas mais altas pode-se perceber a mudança da estrutura com os

picos correspondentes a β -Ni(OH)₂, (001) em $2\theta = 20,05^\circ$ e ao NiO, (200) em $2\theta = 43,27^\circ$, (220) em $2\theta = 63,05^\circ$. Em $2\theta = 37,39^\circ$ picos referentes ao NiO (111) e/ou referentes ao β -Ni(OH)₂ (101), estão presentes (GANGWAR *et al.*, 2013).

Figura 16 – Difratograma de Raios X dos aerogéis de Ni(OH)₂ em temperatura ambiente, 200 °C, 300 °C e 400 °C.



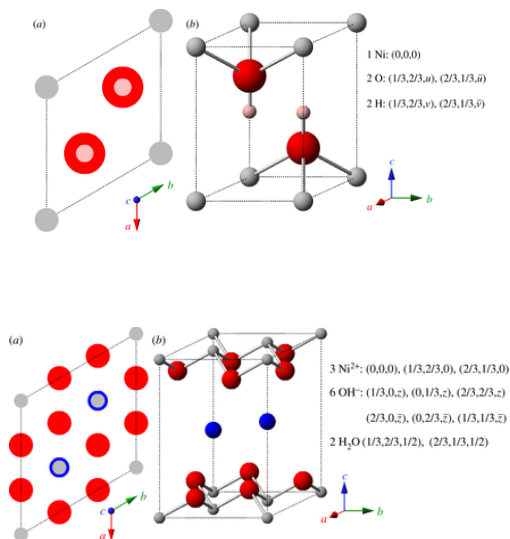
A cristalinidade do material é correlacionada com o aumento da temperatura de calcinação, no caso pela conversão do hidróxido em óxido quando os precursores são aquecidos acima de 200 °C.

A síntese para formação de NiO é baseada na decomposição térmica do Ni(OH)₂, conforme equação 14, formando nanopartículas de NiO, o mesmo acontece em Gangwar *et al.* (2013, p. 3). Existem várias formas do hidróxido de níquel dependendo de sua hidratação e morfologia (PATIL *et al.*, 2009).

As duas estruturas mostradas pelos difratogramas são conhecidas como estruturas pseudopolimorfos do Ni(OH)₂, como mostrado na Figura 17, a fase β apresenta uma isoestrutura brucita que ocorre naturalmente

com simetria trigonal, já a fase α consiste em camadas da β intercaladas com moléculas de água, que não ocupam um espaço fixo, podendo ser rotacionadas e transladadas no plano sendo este material intrinsecamente hidratado (HALL *et al.*, 2015).

Figura 17 – Estrutura β -Ni(OH)₂ e α -Ni(OH)₂.



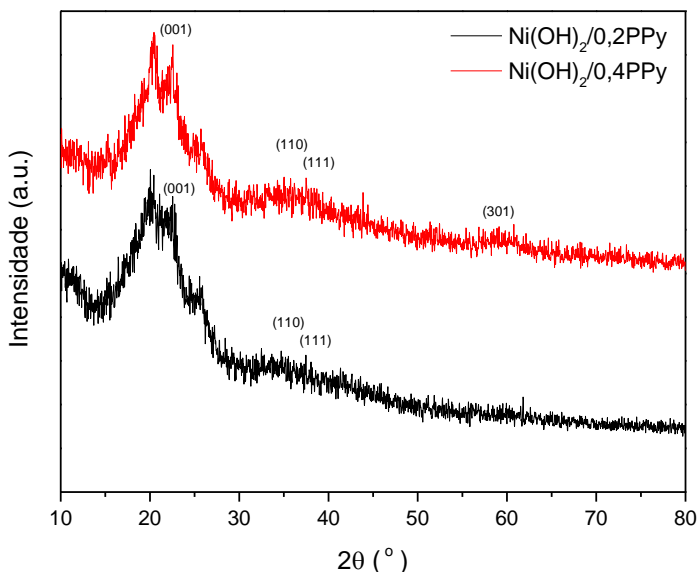
Fonte: (HALL *et al.*, 2015)

O tamanho médio do cristalito foi calculado pela equação de Debye-Scherrer para a amostra tratada termicamente em 400 °C, resultando em 102,6 nm indicando que a formação do NiO ainda não foi completa. Em Gangwar *et al.* (2013, p.3) o tamanho do cristalito obtido

para o óxido de níquel foi 6-8 nm para calcinação a 300 °C e 10-12 nm para calcinação a 400 °C.

A Figura 18 apresenta o difratograma de raios X para as amostras incorporadas com o polímero condutor (PPy) nas diferentes concentrações e em temperatura ambiente. Fica evidente o pico (001) em $2\theta = 20,74^\circ$ referente a estrutura β -Ni(OH)₂ e os picos (110) e (111) em $2\theta = 35,55^\circ$, (301) em $2\theta = 59,14^\circ$ referentes a estrutura α -Ni(OH)₂. Segundo Bora (2012, p. 928) o pico correspondente ao PPy puro amorfo está em $2\theta = 24,65^\circ$ estando sobreposto ao pico (001). Entretanto os resultados dos espectros de Raman (item 5.1.4) mostram com clareza a presença do polímero na estrutura do aerogel de Ni(OH)₂.

Figura 18 – Difratograma de Raios X dos nanocompósitos de Ni(OH)₂/PPy.

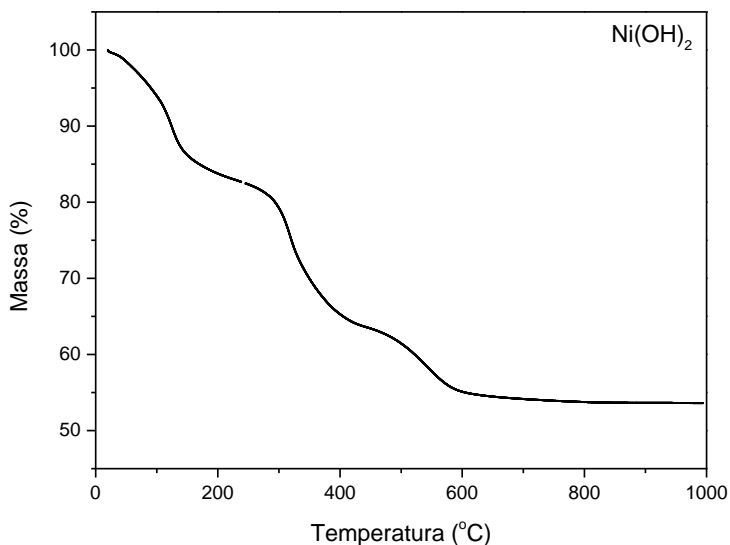


O resultado da incorporação é uma estrutura intermediária entre α e β -Ni(OH)₂, isso ocorre pois além das fases fundamentais também podem existir fases intermediárias devido hidratação e incorporação de impurezas, o que influenciam na performance do eletrodo de maneira positiva ou negativa (HALL *et al.*, 2012).

5.1.3 Análise Térmica – Termogravimetria

No termograma do aerogel de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ sem tratamento térmico, Figura 19, a primeira perda de massa de 16 % que ocorre até 180 °C pode ser atribuída a liberação de CO_2 , umidade aprisionada H_2O e moléculas absorvidas (GANGWAR *et al.*, 2013). A perda de massa de 21 % em 273 °C até 440 °C indica a desidratação e decomposição do $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$ para formar o $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$, corroborando com os resultados de DRX, que apresentam a mudança da estrutura com calcinação de 300 °C. A perda de massa em 470 °C até 573 °C se refere à decomposição completa que indica a formação do NiO .

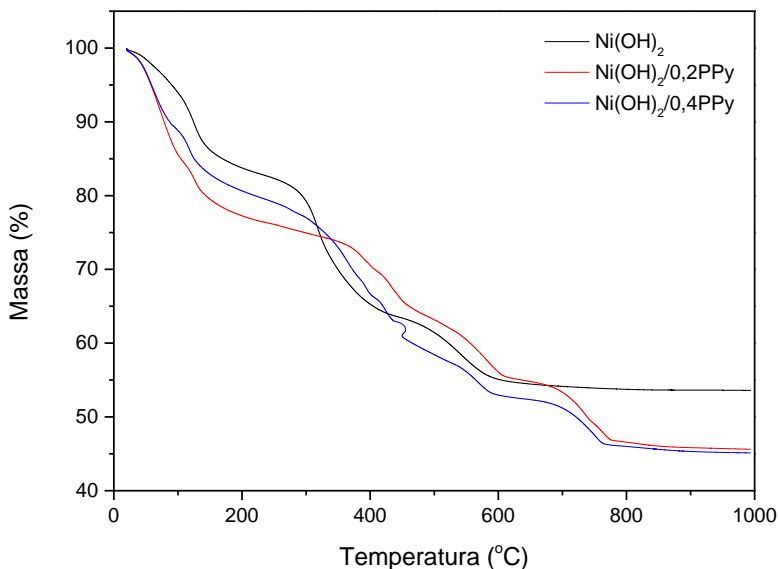
Figura 19 – Termograma do aerogel de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ sem tratamento térmico.



Os termogramas apresentam os estágios de decomposição do aerogel. Desta forma, pode-se determinar as temperaturas em que o PPy pode ser submetido sem que inicie a sua degradação e observar as mudanças da estrutura do aerogel.

Nos termogramas de aerogel incorporados com PPy vistos na Figura 20, nota-se que regiões de perda de massa foram deslocados, indicando a mudança da formação das diferentes fases do NiO, corroborando com o DRX (item 5.1.2). A formação completa de NiO nesse caso, tem início a, aproximadamente, 670 °C.

Figura 20 - Termograma dos aerogéis de Ni(OH)₂, Ni(OH)₂/0,2PPy e Ni(OH)₂/0,4PPy.



A temperatura de degradação do PPy puro se inicia acima de 200 °C (DE CARVALHO CAMPOS, 2002), Merlini *et al.* (2012, p.973) relatou que ocorre a 280 °C e após 300 °C ocorre a degradação completa do polímero (BORA, 2012).

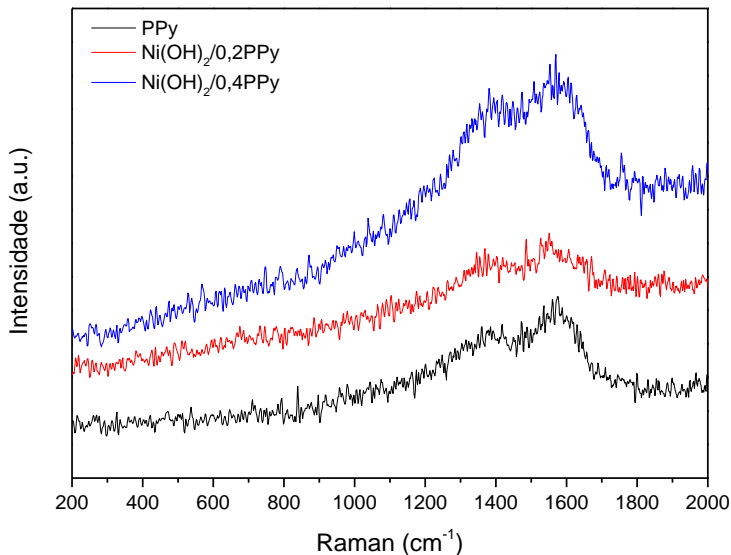
O aerogel de Ni(OH)₂ incorporado com PPy sofre alteração nos picos de perda de massa por Muller *et al.* (2013, p. 660), quando em relação aos picos de perda de massa do PPy puro. Isso se dá pela interação entre os dois materiais, acarretando em um aumento da temperatura de degradação do PPy. Em relação ao aerogel de Ni(OH)₂, os picos de perda de massa ocorrem em maiores temperaturas, e um pico é adicionado

devido à perda de matéria orgânica do PPy. Através da massa residual estimou-se que há em torno de 7,23 % de PPy no aerogel de $\text{Ni}(\text{OH})_2/0,2\text{PPy}$ e 7,83 % de PPy no aerogel de $\text{Ni}(\text{OH})_2/0,4\text{PPy}$.

5.1.4 Espectrometria de Raman

A Figura 21 mostra o espectro de Raman para os aerogéis incorporados com diferentes concentrações do polímero (PPy). As propriedades vibracionais das amostras funcionam como impressões digitais, servindo para sua identificação e caracterização já que são únicas para cada material (HALL *et al.*, 2015).

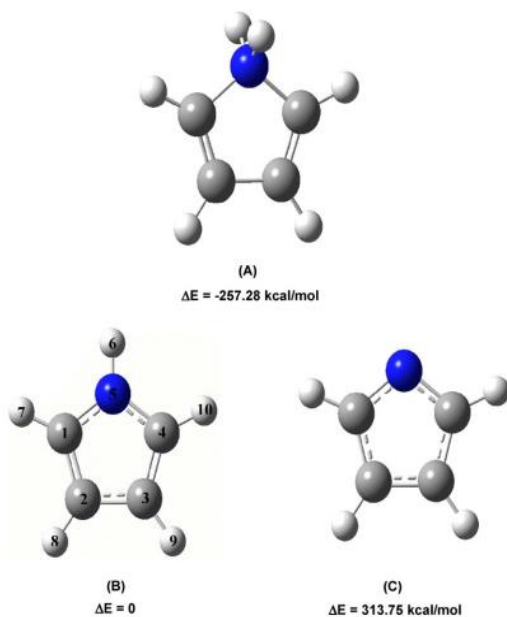
Figura 21 - Espectros Raman do aerogel de $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{PPy}$ em diferentes concentrações.



A incorporação do polímero acarretou em mudanças nos picos; o pico característico do PPy (HAN *et al.*, 2014; BORA, 2012) em $1527,14\text{ cm}^{-1}$ pode ser percebido nas amostras de $\text{Ni}(\text{OH})_2/0,4\text{PPy}$ e $\text{Ni}(\text{OH})_2/0,2\text{PPy}$ atribuídas a ligação $\text{C}=\text{C}$ (Figura 22), que indicam que a polimerização ocorreu conforme o esperado. Picos na região de $1040\text{--}1160\text{ cm}^{-1}$, mais evidenciado na concentração de PPy0,4, sugerem uma deformação do anel (pirrol desprotonado, Figura 22c) (SINGH *et al.*, 2008).

Pode-se verificar que a adição do polímero reduziu a cristalinidade do material, formando fases intermediárias na formação do NiO e a intensidade do pico característico do PPy aumentou com a maior concentração do polímero condutor. A Figura 22 apresenta as estruturas moleculares do monômero pirrol no estado protonado, puro e desprotonado.

Figura 22 – Estrutura molecular do pirrol puro. a) protonado, b) puro, c) desprotonado.



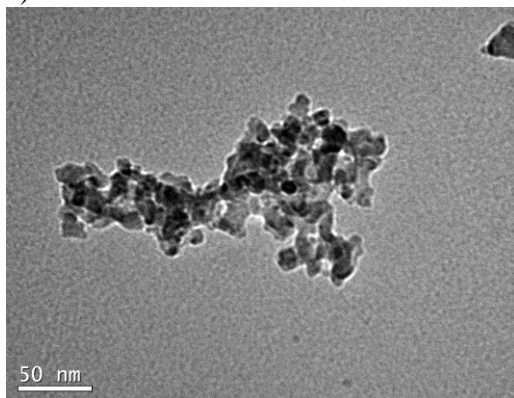
Fonte: (SINGH *et al.*, 2008)

5.1.5 Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM)

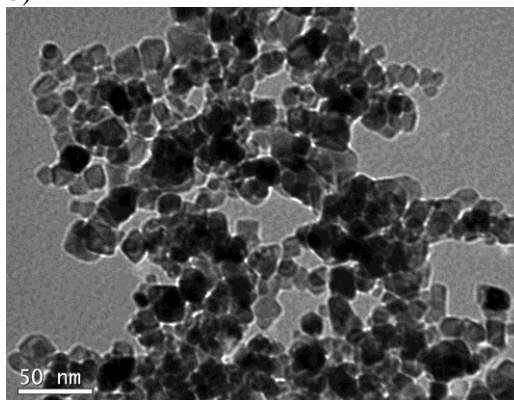
As imagens de microscopia eletrônica de transmissão de aerogel de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ sem tratamento térmico, Figura 23a e calcinado em $400\text{ }^\circ\text{C}$, Figura 23b, apresentam uma rede nanoestruturada e ordenada apresentando partículas esféricas com tamanho médio de 5-7 nm. O aerogel é composto de uma rede porosa, interconectada, com tamanhos de partícula na faixa de 5 a 10 nm (Chiang *et al.*, 2012).

Figura 23 – Imagens de microscopia eletrônica de transmissão. a) Aerogel de $\text{Ni}(\text{OH})_2$, b) Aerogel de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ($400\text{ }^\circ\text{C}$).

a)



b)



Através do processo de trocas de solventes dos alcoolgéis e a extração supercrítica foi obtido um material com alto volume de poros. Indicando que esse processo não causa modificações relevantes na estrutura e as nanopartículas permanecem conectadas umas às outras. Após tratamento térmico, a estrutura calcinada em 400 °C (Figura 23b) mostra que a estrutura principal do aerogel se mantém mesmo após o tratamento térmico.

5.1.6 Análise de área superficial (BET)

A Tabela 4 apresenta os resultados da análise de BET e BJH para o aerogel calcinado em diferentes temperaturas.

Tabela 4 – Análises morfométricas para o aerogel de Ni(OH)₂ com e sem tratamento térmico e aerogel de Ni(OH)₂ com diferentes concentrações de PPy.

Aerogel	Área Superficial (m ² /g)	Volume de Poro (cm ³ /g)	Tamanho de Poro (Å)
Ni(OH) ₂	174	0,178	17,127
Ni(OH) ₂ (200 °C)	200	0,223	17,043
Ni(OH) ₂ (300 °C)	58	0,108	17,026
Ni(OH) ₂ (400 °C)	57	0,09	18,571
Ni(OH) ₂ /0,2PPy(200 °C)	110	0,189	21,73
Ni(OH) ₂ /0,4PPy(200 °C)	80	0,139	17,21

A área superficial de um aerogel é aproximadamente 3 vezes maior do que nanopartículas de NiO, de acordo com Gash (2004, p. 9), devido ao processo de secagem supercrítica.

Com o tratamento térmico do material, acontece a remoção dos grupos hidroxila, ocorrendo mudanças importantes na estrutura do material, dependendo da temperatura a que foi submetido. Até 200 °C os poros da estrutura ainda se mantêm, porém, os grupos hidroxila foram removidos, para iniciar a formação dos cristais do óxido de níquel. Em termos de área superficial a remoção dos grupos hidroxila foi vantajosa, mantendo a integridade da rede até certa temperatura. Como pode ser

visto na Tabela 4, o aerogel com maior área superficial foi o Ni(OH)_2 calcinado a 200 °C. Para manter altas áreas superficiais os aerogéis incorporados com PPy foram submetidos a esta temperatura.

Através da análise de TGA, pode-se observar que a temperatura de degradação do PPy está acima de 200 °C, sendo assim possível submetê-lo a esta temperatura.

Observa-se na Tabela 4 que os aerogéis de Ni(OH)_2 incorporados com PPy apresentaram menor área superficial. Quanto maior a concentração do polímero, menor é a área superficial. Isso se deve provavelmente a incorporação do PPy, tanto na estrutura quanto nos poros do aerogel de Ni(OH)_2 .

Na maioria das vezes quando a estrutura apresenta uma baixa cristalinidade, como no caso do Ni(OH)_2 , é possível se obter uma maior área superficial do que quando comparado a uma estrutura de maior cristalinidade como o Ni(OH)_2 (a 400 °C), isso porque, conforme ocorre o aumento da formação das estruturas cristalinas, menor é o tamanho da partícula do material (WU *et al.*, 2007). Por outro lado, calcinação a 200 °C, não promove, significativamente, a formação de estruturas cristalinas, porém ocorre a remoção dos grupos hidroxila, acarretando na maior área superficial (200 m²/g).

Apesar dos resultados de TEM (item 5.1.5) revelarem uma estrutura preservada do aerogel após o tratamento térmico, a alta temperatura ou a velocidade do processo podem ter causado o colapso na parede dos poros, resultando na coalescência das partículas e consequente diminuição da área superficial, semelhante ao relatado por Wu *et al.* (2006, p. 410).

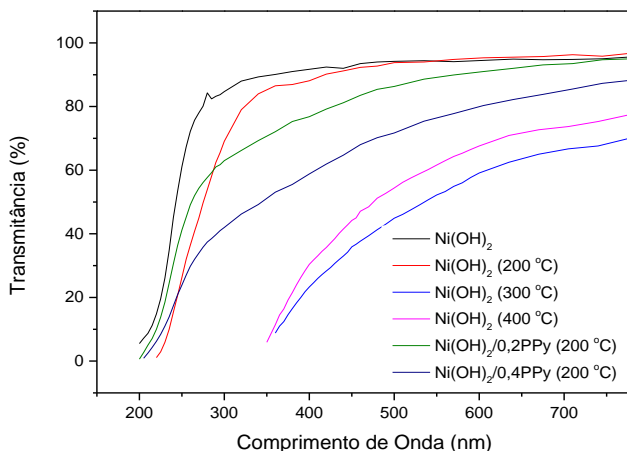
O comportamento da área superficial em relação à temperatura de calcinação ocorreu de maneira similar a Wu *et al.* (2006, p. 410), onde inicialmente o material possuía 210,2 m²/g e a retirada dos grupos hidroxila do aerogel de NiO com calcinação a 300 °C proporcionou uma área superficial de 325,6 m²/g e com o aumento da temperatura para 400 °C houve uma diminuição para 180,5 m²/g.

A partir destes resultados, o material de maior área superficial, que amplifica o transporte de íons e solventes através da rede, características que aumentam a capacidade de armazenamento de carga foi o aerogel calcinado a 200 °C, sendo esta temperatura utilizada para tratamento dos aerogéis incorporados com PPy.

5.1.7 Espectroscopia de Absorção na Região do UV-Visível (UV-VIS)

A Figura 24, apresenta os espectros de transmitância dos aerogéis de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ e $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{PPy}$ medidos, para determinação do *band gap*.

Figura 24 – Espectros de transmitância para os aerogéis de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ e aerogéis de $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{PPy}$.



Os resultados das amostras de aerogel $\text{Ni}(\text{OH})_2$ e $\text{Ni}(\text{OH})_2$ (200 °C) podem ser vistos na Tabela 5 ou na Figura 25.a, 5,32 e 5,22 eV, respectivamente. Estes resultados estão de acordo com Gangwar *et al.* (2013, p. 9) que apresenta um *band gap* de 5,03 eV para $\text{Ni}(\text{OH})_2$. Este alto valor se deve ao fato da baixa cristalinidade das nanopartículas que apresentam um elevado efeito de confinamento quântico.

Tabela 5 – Resultados de Band Gap.

Aerogel	Gap (eV)
Ni(OH) ₂	5,32
Ni(OH) ₂ (200 °C)	5,22
Ni(OH) ₂ (300 °C)	3,09
Ni(OH) ₂ (400 °C)	3,31
Ni(OH) ₂ /0,2PPy(200 °C)	5,24
Ni(OH) ₂ /0,4PPy(200 °C)	5,15

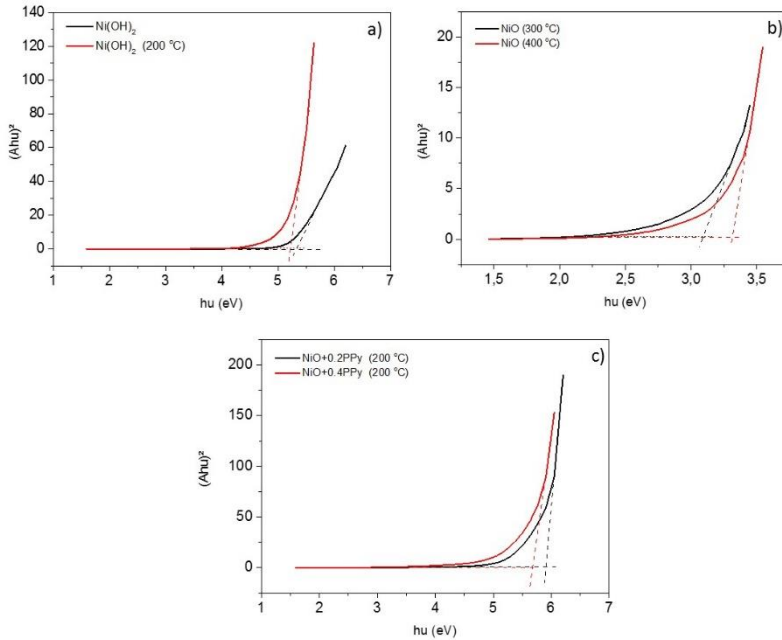
Para os aerogéis de Ni(OH)₂ calcinados em 300 e 400 °C, os *band gaps* de acordo com a Figura 25.b, são 3,09 e 3,31 eV, respectivamente. Em Patil *et al.* (2009, p. 340) a fase β -Ni(OH)₂ apresenta um *band gap* de 3,95 eV. Adicionalmente, o valor experimental também fica bastante próximo ao reportado por Hermet *et al.* (2011, p. 235211-4) entre (3,0-3,5 eV), confirmando que os aerogéis de Ni(OH)₂ calcinados em 300 e 400 °C apresentam a fase β -Ni(OH)₂.

O *gap* de um semicondutor representa a energia mínima necessária para que um elétron seja excitado, permitindo sua participação na condução, ou seja, é a diferença entre a banda de valência e a banda de condução (NICOLLIAN, 1982). Metais de transição apresentam *band gap* entre 3,6-4,2 eV (GANGWAR *et al.*, 2013). Com o tratamento térmico o *band gap* acaba sendo preenchido com defeitos que agem como dopantes ocorrendo um maior fluxo de elétron-buraco, proporcionando uma diminuição na resistividade do material (ALMEIDA, 2013).

Neste trabalho, a incorporação do polímero diminui a cristalinidade do material, porém seu *band gap* (Figura 25.c) permaneceu próximo ao Ni(OH)₂ calcinado na mesma temperatura.

O *band gap* experimental do polímero condutor polipirrol em Bakhshi (1987, p. 707) foi de 3,0 eV, e em Bora (2012, p. 927) foi de 2,43 eV, que também apresenta o *band gap* para o compósito PPy/GO de 2,13-1,85 eV, pois a incorporação de GO altera a estrutura eletrônica de bandas, resultando em um novo *band gap* menor que o polímero puro. Em Deng *et al.* (2012, p.186) o *band gap* do TiO₂ foi de 3,15 eV enquanto TiO₂/PPy foi de 3,12-2,89 eV.

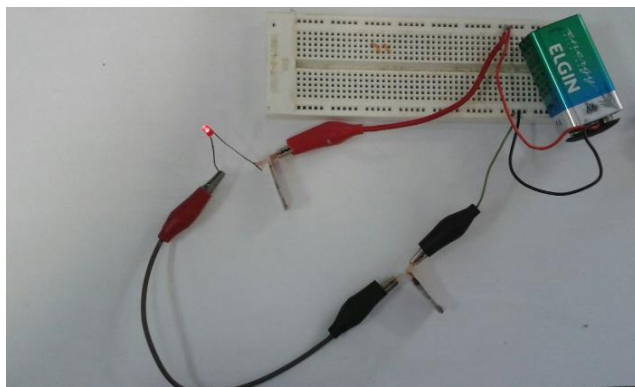
Figura 25 – Band Gap dos aerogéis. a) Aerogel de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ sem tratamento térmico e aerogel de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ calcinado à 200 °C, b) Aerogel de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ calcinado à 300 °C e aerogel de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ calcinado à 400 °C, c) Aerogel de $\text{Ni}(\text{OH})_2/0,2\text{PPy}$ calcinado à 200 °C e aerogel de $\text{Ni}(\text{OH})_2/0,4\text{PPy}$ calcinado à 200 °C.



5.1.8 Condutividade

A Figura 26 apresenta um circuito composto por dois dispositivos de aerogel acendendo um LED vermelho comprovando a condutividade do dispositivo.

Figura 26 – Imagem mostrando dois dispositivos usados ao longo de um circuito para acender um LED.



Os resultados de condutividade dos aerogéis medidos através de pastilhas do material podem ser vistos na Tabela 6:

Tabela 6 – Condutividade dos aerogéis de $\text{Ni}(\text{OH})_2$, $\text{Ni}(\text{OH})_2$ (200 °C), $\text{Ni}(\text{OH})_2/0,2\text{PPy}(200\text{ °C})$ e $\text{Ni}(\text{OH})_2/0,4\text{PPy}(200\text{ °C})$.

Aerogel	Condutividade (S/cm)
$\text{Ni}(\text{OH})_2$	1,30E-04
$\text{Ni}(\text{OH})_2$ (200 °C)	6,52E-05
$\text{Ni}(\text{OH})_2/0,2\text{PPy}(200\text{ °C})$	1,37E-04
$\text{Ni}(\text{OH})_2/0,4\text{PPy}(200\text{ °C})$	1,54E-04

De fato, a incorporação do PPy causa um aumento de condutividade dos aerogéis, como observado por Muller *et al.* (2015) que relatou o aumento da condutividade de nanocompósitos de aerogéis de SiO_2 incorporados com diferentes concentrações de PPy. Rolinson (2001, p. 973), mostra a comparação de aerogel de MoO_3/PPy com $4,0\text{E}-03\text{ S/cm}$ em temperatura ambiente sendo aproximadamente 100x maior do que a do aerogel de MoO_3 .

Sudoh, (1992, p. 388) sugere que a baixa condutividade é característica de materiais porosos, o que justifica o aerogel de Ni(OH)_2 em temperatura ambiente possuir maior condutividade que o aerogel calcinado em $200\text{ }^\circ\text{C}$. Porém devido a maior área superficial do aerogel calcinado em $200\text{ }^\circ\text{C}$, esta temperatura foi escolhida para submeter os aerogéis incorporados com PPy ao tratamento térmico, podendo combinar as propriedades eletroquímicas devido maiores poros e maior condutividade.

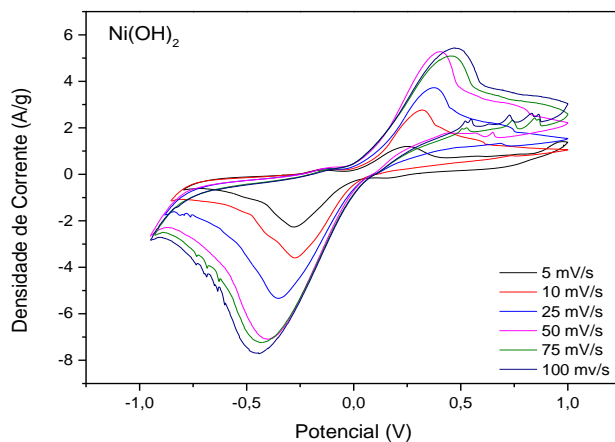
5.2 CARACTERIZAÇÃO DO DISPOSITIVO

5.2.1 Voltametria Cíclica

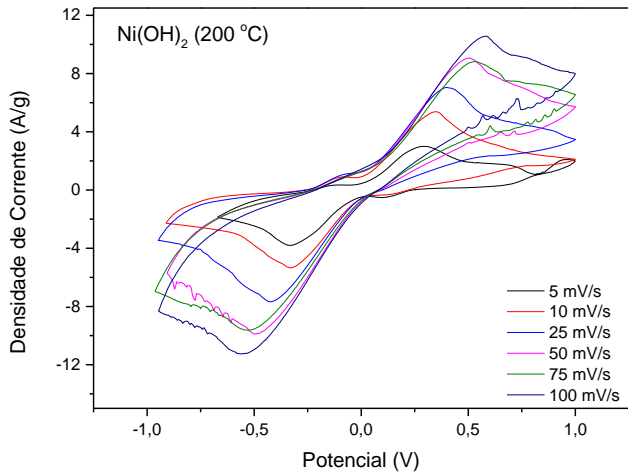
A Figura 27, apresenta os voltamogramas dos aerogéis de Ni(OH)_2 em temperatura ambiente e calcinados, bem como os voltamogramas de $\text{Ni(OH)}_2/\text{PPy}$ calcinados a 200 °C.

Figura 27 – Voltamogramas dos dispositivos de aerogéis em diferentes taxas de varredura (5, 10, 25, 50, 75 e 100 mV/s). a) Aerogel de Ni(OH)_2 , b) Aerogel de Ni(OH)_2 (200 °C), c) Aerogel de Ni(OH)_2 (300 °C), d) Aerogel de Ni(OH)_2 (400 °C), e) Aerogel de $\text{Ni(OH)}_2/0,2\text{PPy}$ (200 °C), f) Aerogel de $\text{Ni(OH)}_2/0,4\text{PPy}$ (200 °C).

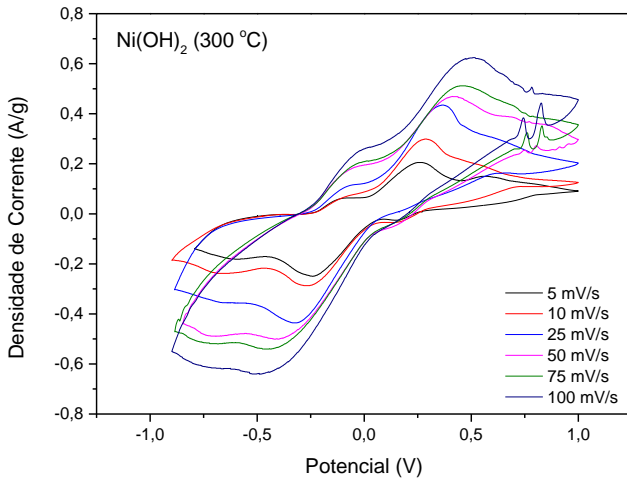
a)



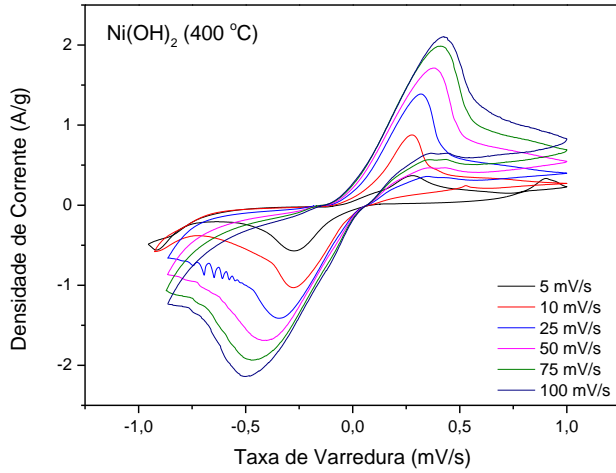
b)



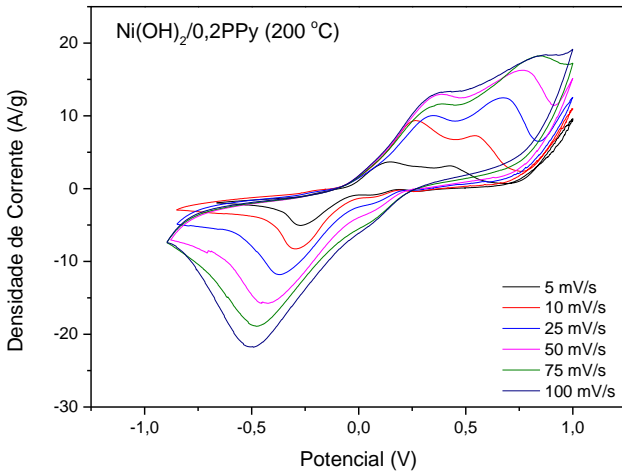
c)



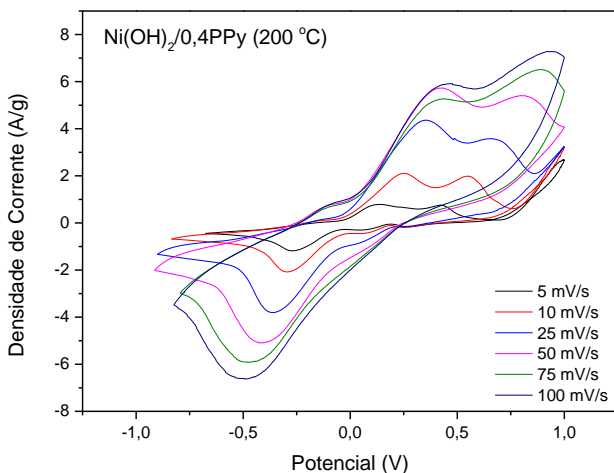
d)



e)



f)



Pode-se perceber dois picos de reação redox (SIMON, 2014): o pico anódico que representa a oxidação do Ni(OH)₂ para o NiOOH e o pico catódico que é o processo reverso. Este comportamento revela a contribuição capacitiva do processo faradáico, pois o valor total da capacitância de um supercapacitor se dá pela soma do efeito de dupla camada e a pseudocapacitância (FADAKAR *et al.*, 2015). O mesmo comportamento do voltamograma ocorre em Patil *et al.* (2009, p.341) com o material β-Ni(OH)₂.

Os formatos dos voltamogramas revelam a diferença entre os capacitores de dupla camada, pois estes normalmente apresentam um voltamograma com formato retangular (Figura 28). A oxirredução é dada por (WU *et al.*, 2006):

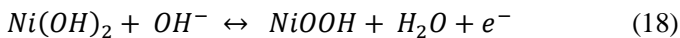
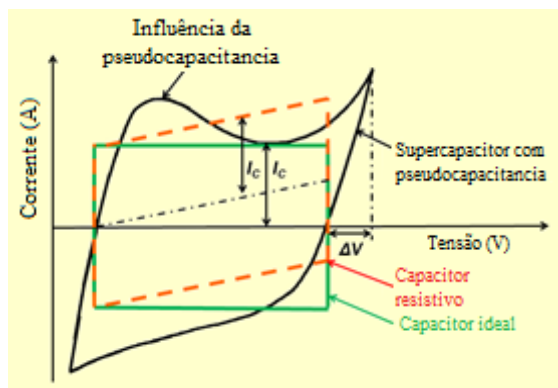


Figura 28 – Formatos característicos de voltamogramas.



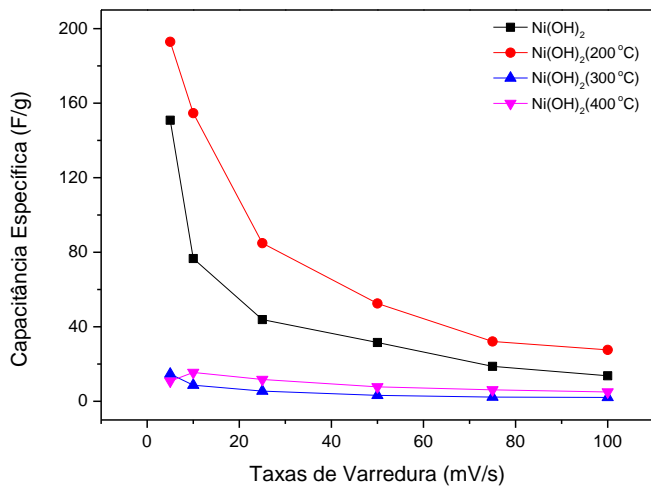
Fonte: Disponível em <<http://datab.us/i/Pseudocapacitance>> Acesso em: 02 out. 2015.

As voltametrias cíclicas dos dispositivos foram realizadas com diferentes taxas de varredura (5, 10, 25, 50, 75 e 100 mV/s), isso porque ocorrem mudanças na capacitância quando realizados voltamogramas com diferentes taxas. As curvas de capacitâncias específicas por taxa de varredura podem ser vistas nas Figuras 29a e 29b.

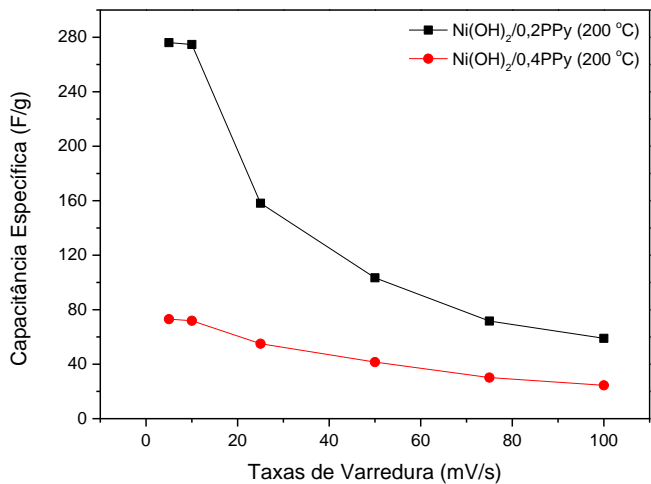
Quanto maior a taxa de varredura menos tempo as reações têm para ocorrer, resultando em uma transferência menor de carga e também ocorre o aumento dos níveis de corrente. Foi verificado que, na maioria dos casos, a maior capacitância específica ocorre na varredura de 5 mV/s. A mudança da capacitância com as diferentes taxas de varredura indica que a capacitância está baseada nas reações redox (ZHAO *et al.*, 2007).

Figura 29 – Curvas de capacitância específica por diferentes taxas de varredura (5, 10, 25, 50, 75 e 100 mV/s) dos dispositivos de aerogéis. a) Aerogel de Ni(OH)₂, aerogel de Ni(OH)₂ (200 °C), aerogel de Ni(OH)₂ (300 °C), aerogel de Ni(OH)₂ (400 °C), b) Aerogel de Ni(OH)₂/0,2PPy(200 °C) e aerogel de Ni(OH)₂/0,4PPy(200 °C).

a)



b)



A Tabela 7 apresenta uma comparação das capacitâncias específicas com a área superficial dos aerogéis.

Tabela 7 – Comparação entre capacitâncias específicas com taxa de varredura de 5 mV/s e suas respectivas áreas superficiais.

Aerogel	Área Superficial [m²/g]	Capacitância Específica [F/g]
NiO(OH) ₂	174	150,8
Ni(OH) ₂ (200 °C)	200	192,9
Ni(OH) ₂ (300 °C)	58	14,6
Ni(OH) ₂ (400 °C)	57	10,8
Ni(OH) ₂ /0,2PPy(200 °C)	110	276,0
Ni(OH) ₂ /0,4PPy(200 °C)	80	73,1

Para os aerogéis de Ni(OH)₂ a maior capacitância específica de 192,9 F/g ocorreu para o Ni(OH)₂ (tratado a 200 °C). Isso se deve ao fato do material possuir maior volume de poro (Tabela 4), semelhante ao composto de cobaltita de níquel de Wei *et al.* (2010, p. 348) e, neste caso também possuir maior área superficial. Outro fato relatado por Wei *et al.* (2010, p. 348) foi que, quando seu composto foi submetido ao tratamento térmico de 200 °C, sua área superficial foi de 122 m²/g e sua capacitância específica medida foi de 719 F/g, ao passo que quando o composto era submetido ao tratamento térmico de 300 °C, sua área superficial foi consideravelmente reduzida para 43 m²/g e conseqüentemente sua capacitância específica medida caiu para 420 F/g. Com base nisso, os resultados de capacitância específica para os dispositivos de aerogéis de Ni(OH)₂ (300 °C) e Ni(OH)₂ (400 °C), 14,6 e 10,8 F/g respectivamente, eram esperados. Sugerindo que o tratamento térmico em temperaturas mais elevadas ocasiona baixas capacitâncias específicas devido ao colapso da sua estrutura ou pela maior cristalinidade do material.

Segundo Hall *et al.* (2015, p. 6) a desidratação térmica do β -Ni(OH)₂ diminui a capacidade de armazenamento de carga, em aproximadamente 10-14 %. Neste caso, o efeito foi de 28 % entre Ni(OH)₂ (300 °C) e Ni(OH)₂ (400 °C), aerogéis que apresentaram maiores características da fase β . Melhores resultados de armazenamento de carga ocorrem em estruturas de menor tamanho de cristalito, maiores defeitos estruturais e alta área superficial (PATIL *et al.*, 2009).

A incorporação do polímero na estrutura do aerogel de Ni(OH)₂ agrega propriedades no material, formando um compósito com maior condutividade, estabilidade mecânica, processabilidade e acarretando numa maior capacidade de armazenamento de carga (276,0 F/g) para o aerogel de Ni(OH)₂/0,2PPy tratado a 200 °C. Por outro lado, similarmente a Wu *et al.* (2014, p. 5) a maior quantidade incorporada na concentração 0,4PPy não permite que o oxigênio presente nos grupos funcionais do hidróxido realizem as reações redox na interface eletrodo/eletrolito. Adicionalmente a diminuição da área específica e volume de poros resultou em uma capacitância específica de 73,1 F/g, sendo inferior a capacitância específica da concentração de 0,2PPy.

5.2.2 Carga/Descarga

Foram escolhidos os dispositivos de Ni(OH)₂ (200 °C) e Ni(OH)₂/0,2PPy(200 °C) para análise de resistência em série, densidade de energia e densidade de potência, através das curvas de carga/descarga, como mostrado na Figura 29. Diferentemente do potenciostato o equipamento utilizado impõe um tempo pré-definido de análise. Por isso foi imposta a mesma corrente para comparar as duas amostras em questão.

A curva correspondente ao dispositivo de aerogel de Ni(OH)₂/0,2PPy(200 °C), apresenta comportamento não linear, durante sua carga e descarga. Este efeito também é apresentado por Yu *et al.*, (2014, p. 4) e Yu *et al.*, (2012, p. 405). Este comportamento indica a contribuição da pseudocapacitância, responsável pela maior capacitância específica apresentada nos voltamogramas.

A Tabela 8 apresenta os valores de densidade de energia, densidade de potência e resistência série, propriedades que avaliam o comportamento dos supercapacitores.

Figura 30 – Curvas de carga/descarga dos dispositivos de aerogel de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ (200 °C) e $\text{Ni}(\text{OH})_2/0,2\text{PPy}(200\text{ °C})$ com densidade de corrente de 10 mA/g.

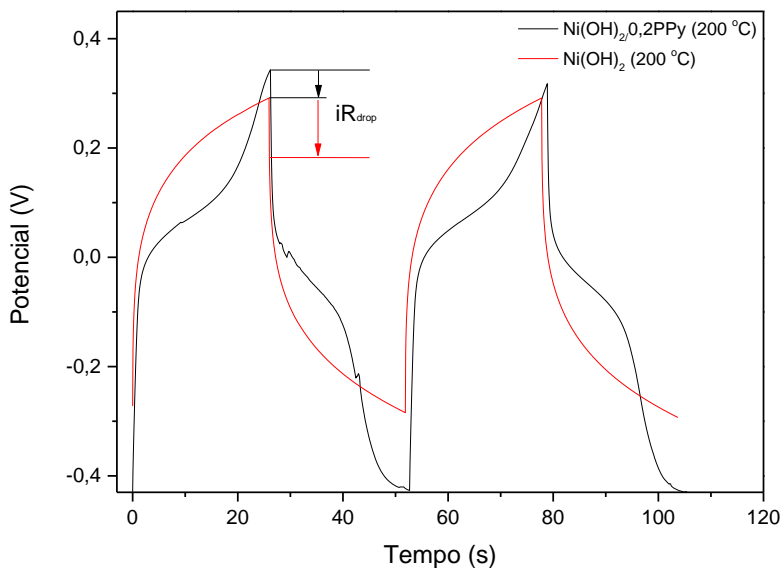


Tabela 8 – Densidade de energia, densidade de potência e resistência em série dos dispositivos de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ (200 °C) e $\text{Ni}(\text{OH})_2/0,2\text{PPy}(200\text{ °C})$ calculados a partir das curvas de carga/descarga com densidade de corrente de 50 mA/g.

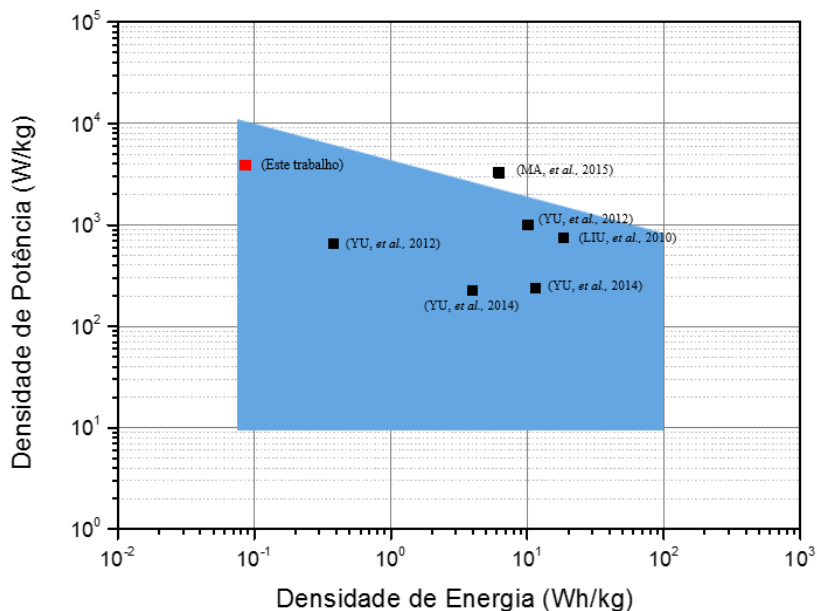
Aerogel	Densidade de Energia (Wh/kg)	Densidade de Potência (kW/kg)	Resistência Série (Ω/cm^2)
$\text{Ni}(\text{OH})_2$ (200 °C)	0,064	2,92	110,84
$\text{Ni}(\text{OH})_2/0,2\text{PPy}(200\text{ °C})$	0,086	3,95	23,25

As resistências em série equivalentes foram de $110,84 \Omega/\text{cm}^2$ para o $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ($200 \text{ }^\circ\text{C}$) e $23,25 \Omega/\text{cm}^2$ para $\text{Ni}(\text{OH})_2/0,2\text{PPy}(200 \text{ }^\circ\text{C})$, esta propriedade representa a resistência intrínseca dos materiais e a resistência de contato entre eles. A redução da resistência em série quando incorporado o PPy, sugere a melhora da condutividade iônica e melhor transferência de elétrons entre eletrólito/eletrodo (MA *et al.*, 2015).

Em relação a densidade de energia e densidade de potência valores mais altos para o dispositivo $\text{Ni}(\text{OH})_2/0,2\text{PPy}(200 \text{ }^\circ\text{C})$, reflete seu melhor desempenho e melhores propriedades eletroquímicas (MA *et al.*, 2015).

A Figura 31 apresenta resultados de densidade de potência e densidade de energia de dispositivos da literatura em comparação com o melhor resultado deste trabalho. A área destacada (azul) representa a região correspondente aos supercapacitores.

Figura 31 – Gráfico de Ragone, relação entre densidade de energia e densidade de potência.



Dispositivos de PVA-PVP-H₂SO₄ e PVA-PVP-H₂SO₄-MB, mostram a superioridade com a adição do azul de metileno, acarretando um aumento da densidade de energia de 4 para 11,2 Wh/kg e aumento de densidade de potência de 230 para 246 W/kg (YU *et al.*, 2014). Outros dispositivos de PVA-H₂SO₄ e PVA-H₂SO₄-PB, apresentam melhor desempenho com p-benzenodiol (PB) (YU *et al.*, 2012), o gel eletrólito PVA-H₂SO₄ também apresenta bom desempenho com carmin de índigo (IC) (MA *et al.*, 2015), todos estes resultados corroboram com o aumento do desempenho do dispositivo incorporado com PPy deste trabalho.

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

A partir da combinação da síntese sol-gel e secagem supercrítica, obteve-se aerogéis de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ e por meio da incorporação do polímero condutor polipirrol (PPy) durante a formação do gel. Foram obtidos aerogéis de $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{PPy}$ em concentrações de 0,2 e 0,4 mol/L de Py.

O desenvolvimento de supercapacitores utilizando eletrólito gel de $\text{PVA}/\text{H}_3\text{PO}_4$, mostrou-se uma metodologia simples e prática de montagem do dispositivo, proporcionando uma série de vantagens quando comparado com supercapacitores em eletrólito líquido. Os aerogéis de $\text{Ni}(\text{OH})_2$, material dos eletrodos, poroso e de alta área superficial, possuem uma estrutura controlável, onde foi possível agregar características eletroquímicas do polipirrol, formando um dispositivo de $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{PPy}$ pseudocapacitivo. A incorporação do polímero na estrutura do aerogel causou a diminuição da área superficial proporcional ao aumento da concentração de PPy. Por outro lado, agregou condutividade e efeito pseudocapacitivo ao supercapacitor, proporcionando significativo aumento da capacitância específica.

As diferentes estruturas do aerogel de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ formadas através do tratamento térmico, obtiveram capacitância específica entre 10,8 – 192,9 F/g, diretamente proporcionais as áreas superficiais de 57,0 – 200 m^2/g e volume de poros de 0,09 – 0,223 cm^3/g .

Na concentração de 0,2PPy foram obtidas capacitâncias específicas de 276,0 F/g possuindo área superficial de 110 m^2/g e volume de poros de 0,189 cm^3/g , corroborando com os dispositivos de $\text{Ni}(\text{OH})_2$, que apresentaram melhores capacitâncias específicas nas maiores áreas superficiais e volume de poros. Nas curvas de carga/descarga foi observada a contribuição das reações redox vindas da incorporação do polímero, proporcionando melhores valores de densidade de energia, densidade de potência e resistência em série.

Quando agregadas características essenciais para aplicações eletroquímicas, é possível obter-se resultados bastante relevantes em supercapacitores com metodologia simples e de fácil síntese, utilizando materiais abundantes que apresentam alto desempenho.

REFERÊNCIAS

AEGERTER, M. A.; LEVENTIS, N.; KOEBEL, M. M. (Ed.). **Aerogels handbook**. Springer Science & Business Media, 2011.

BAKHSI, A. K.; LADIK, J.; SEEL, M. Comparative study of the electronic structure and conduction properties of polypyrrole, polythiophene, and polyfuran and their copolymers. **Physical Review B**, v. 35, n. 2, p. 704, 1987.

BORA, C.; DOLUI, S. K. Fabrication of polypyrrole/graphene oxide nanocomposites by liquid/liquid interfacial polymerization and evaluation of their optical, electrical and electrochemical properties. **Polymer**, v. 53, n. 4, p. 923-932, 2012.

BRINKER, C. JEFFREY; SCHERER, GEORGE W. Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing. **Academic press**, 2013.

CHEN, L. F.; ZHANG, X. D.; LIANG, H. W.; KONG, M.; GUAN, Q. F.; CHEN, P.; WU, Z. Y.; YU, S. H. Synthesis of nitrogen-doped porous carbon nanofibers as an efficient electrode material for supercapacitors. **ACS nano**, v. 6, n. 8, p. 7092-7102, 2012.

CHMIOLA, J.; YUSHIN, G.; DASH, R.; GOGOTSI, Y. Effect of pore size and surface area of carbide derived carbons on specific capacitance. **Journal of Power Sources**, v. 158, n. 1, p. 765-772, 2006.

CUCCHI, I.; BOSCHI, A.; AROSIO, C.; BERTINI, F.; FREDDI, G.; CATELLANI, M. Bio-based conductive composites: Preparation and properties of polypyrrole (PPy)-coated silk fabrics. **Synthetic Metals**, v. 159, n. 3, p. 246-253, 2009.

DE CARVALHO CAMPOS, J. S.; NETO, J. F. PPy-polímero semiconductor sintetizado fotoquimicamente e dopado com ácidos aromáticos. **Simpósio Matéria 2002**.

DE CONTO, C. Aerogels obtained by using supercritical carbon dioxide. Nancy, France, 2012. Projet de fin d'étude - Ecole Nationale Supérieure des Industries Chimique, Université de Lorraine.

DENG, F.; LI, Y.; LUO, X.; YANG, L.; TU, X. Preparation of conductive polypyrrole/TiO₂ nanocomposite via surface molecular imprinting technique and its photocatalytic activity under simulated solar light irradiation. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 395, p. 183-189, 2012.

DONG, Y.; LIN, H.; ZHOU, D.; NIU, H.; JIN, Q.; QU, F. Synthesis of mesoporous graphitic carbon fibers with high performance for supercapacitor. **Electrochimica Acta**, v. 159, p. 116-123, 2015.

FADAKAR, Z.; NASIRIZADEH, N.; BIDOKI, S. M.; SHEKARI, Z.; MOTTAGHITALAB, V. Fabrication of a supercapacitor with PVA-KOH-KI electrolyte and nano silver flexible electrodes. **Microelectronic Engineering**, V. 140, P. 29-32, 2015.

FAN, Y.; YANG, Z.; CAO, X.; LIU, P.; CHEN, S.; CAO, Z. Hierarchical macro-mesoporous Ni(OH)₂ for nonenzymatic electrochemical sensing of glucose. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 161, n. 10, p. B201-B206, 2014.

FEI, H.; YANG, C.; BAO, H.; WANG, G. Flexible all-solid-state supercapacitors based on graphene/carbon black nanoparticle film electrodes and cross-linked poly (vinyl alcohol)-H₂SO₄ porous gel electrolytes. **Journal of Power Sources**, v. 266, p. 488-495, 2014.

GANESH, V.; PITCHUMANI, S.; LAKSHMINARAYANAN, V. New symmetric and asymmetric supercapacitors based on high surface area porous nickel and activated carbon. **Journal of Power Sources**, v. 158, n. 2, p. 1523-1532, 2006.

GANGWAR, J.; DEY, K. K.; TRIPATHI, S. K.; WAN, M.; YADAV, R. R.; SINGH, R. K.; SAMTA; SRIVASTAVA, A. K. NiO-based nanostructures with efficient optical and electrochemical properties for high-performance nanofluids. **Nanotechnology**, v. 24, n. 41, p. 415705, 2013.

GARCÍA-GONZÁLEZ, C. A.; CAMINO-REY, M. C.; ALNAIEF, M.; ZETZL, C.; SMIRNOVA, I. Supercritical drying of aerogels using CO₂: effect of extraction time on the end material textural properties. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 66, p. 297-306, 2012.

GASH, A. E.; SATCHER, J. H.; SIMPSON, R. L. Monolithic nickel (II)-based aerogels using an organic epoxide: the importance of the counterion. **Journal of non-crystalline solids**, v. 350, p. 145-151, 2004.

GUJAR, T. P.; SHINDE, V. R.; LOKHANDE, C. D.; HAN, S. H. Electrosynthesis of Bi_2O_3 thin films and their use in electrochemical supercapacitors. **Journal of power sources**, v. 161, n. 2, p. 1479-1485, 2006.

HALL, D. S.; LOCKWOOD, D. J.; BOCK, C.; MACDOUGALL, B. R. Nickel hydroxides and related materials: a review of their structures, synthesis and properties. **Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences. The Royal Society**, 2015. p. 20140792.

HALL, D. S.; LOCKWOOD, D. J.; POIRIER, S.; BOCK, C.; MACDOUGALL, B. R. Raman and infrared spectroscopy of α and β phases of thin nickel hydroxide films electrochemically formed on nickel. **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 116, n. 25, p. 6771-6784, 2012.

HAN, G.; LIU, Y.; KAN, E.; TANG, J.; ZHANG, L.; WANG, H.; TANG, W. Sandwich-structured MnO_2 /polypyrrole/reduced graphene oxide hybrid composites for high-performance supercapacitors. **Royal Society of Chemistry Advances**, v. 4, n. 20, p. 9898-9904, 2014.

HASHMI, S. A.; LATHAM, R. J.; LINDFORD, R. G.; SCHLINDWEIN, W. S. Conducting polymer-based electrochemical redox supercapacitors using proton and lithium ion conducting polymer electrolytes. **Polymer international**, v. 47, n. 1, p. 28-33, 1998.

HERMET, P.; GOURRIER, L.; BANTIGNIES, J. L.; RAVOT, D.; MICHEL, T.; DEABATE, S.; BOULET, P.; HENN, F. Dielectric, magnetic, and phonon properties of nickel hydroxide. **Physical Review B**, v. 84, n. 23, p. 235211, 2011.

HOLMBERG, S.; PEREBIKOVSKY, A.; KULINSKY, L.; MADOU, M. 3-D micro and nano technologies for improvements in electrochemical power devices. **Micromachines**, v. 5, n. 2, p. 171-203, 2014.

HULICOVA-JURCAKOVA, D.; KODAMA, M.; SHIRAIISHI, S.; HATORI, H.; ZHU, Z. H.; LU, G. Q. Nitrogen-Enriched Nonporous Carbon Electrodes with Extraordinary Supercapacitance. **Advanced Functional Materials**, v. 19, n. 11, p. 1800-1809, 2009.

IWAI, Y.; NAKASHIMA, T.; YONEZAWA, S. Preparation of dye sensitized solar cell by using supercritical carbon dioxide drying. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 77, p. 153-157, 2013.

JAYALAKSHMI, M.; BALASUBRAMANIAN, K. Simple capacitors to supercapacitors-an overview. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 3, n. 11, p. 1196-1217, 2008.

KE, Q.; TANG, C.; YANG, Z. C.; ZHENG, M.; MAO, L.; LIU, H.; WANG, J. 3D Nanostructure of Carbon Nanotubes Decorated Co_3O_4 Nanowire Arrays for High Performance Supercapacitor Electrode. **Electrochimica Acta**, v. 163, p. 9-15, 2015.

KIM, J. W.; CHOI, B. G. All-solid state flexible supercapacitors based on graphene/polymer composites. **Materials Chemistry and Physics**, v. 159, p. 114-118, 2015.

KÖTZ, R.; CARLEN, M. Principles and applications of electrochemical capacitors. **Electrochimica Acta**, v. 45, n. 15, p. 2483-2498, 2000.

LINDEN, D.; REDDY, T. B. Handbook of Batteries 3rd. 2002.

LIU, C.; LI, F.; MA, L. P.; CHENG, H. M. Advanced materials for energy storage. **Advanced Materials**, v. 22, n. 8, p. E28-E62, 2010.

LOTA, G.; LOTA, K.; FRACKOWIAK, E. Nanotubes based composites rich in nitrogen for supercapacitor application. **Electrochemistry communications**, v. 9, n. 7, p. 1828-1832, 2007.

LU, M. Supercapacitors: materials, systems and applications. John Wiley & Sons, 2013.

LUO, C.; LI, D.; WU, W.; ZHANG.; PAN, C. Preparation of porous micro-nano-structure NiO/ZnO heterojunction and its photocatalytic property. **Royal Society Chemistry Advances**, v. 4, n. 6, p. 3090-3095, 2014.

MA, G.; DONG, M.; SUN, K.; FENG, E.; PENG, H.; LEI, Z. A redox mediator doped gel polymer as an electrolyte and separator for a high performance solid state supercapacitor. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 3, n. 7, p. 4035-4041, 2015.

MALLOUKI, M.; TRAN-VAN, F.; SARRAZIN, C.; SIMON, P.; DAFFOS, B.; DE, A.; CHEVROT, C.; FAUVARQUE, J. Polypyrrole-Fe₂O₃ nanohybrid materials for electrochemical storage. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 11, n. 3, p. 398-406, 2007.

MARTINS, P. R.; PARUSSULO, A. L. A.; TOMA, S. H.; ROCHA, M. A.; TOMA, H. E.; ARAKI, K. Highly stabilized alpha-NiCo(OH)₂ nanomaterials for high performance device application. **Journal of Power Sources**, v. 218, p. 1-4, 2012.

MCBREEN, J. Nickel hydroxides. **Handbook of Battery Materials, Second Edition**, p. 149-168, 2011.

MERLINI, C.; ROSA, B. S.; MULLER, D.; ECCO, L. G.; RAMÔA, S. D. A. S.; BARRA, G. M. O. Polypyrrole nanoparticles coated amorphous short silica fibers: Synthesis and characterization. **Polymer Testing**, v. 31, n. 8, p. 971-977, 2012.

MULLER, D.; RAMBO, C. R.; PORTO, L. M.; SCHREINER, W. H.; BARRA, G. M. O. Structure and properties of polypyrrole/bacterial cellulose nanocomposites. **Carbohydrate Polymers**, v. 94, n. 1, p. 655-662, 2013.

MULLER, D.; PINHEIRO, G. K.; BENDO, T.; AGUAYO, A. J. G.; BARRA, G. M. O.; RAMBO, C. R. Synthesis of conductive PPy/SiO₂ aerogels nanocomposites by in situ polymerization of pyrrole. **Journal of Nanomaterials**, v. 2015, p. 169, 2015.

MURUGAN, A. V. Novel organic-inorganic poly (3, 4-ethylenedioxythiophene) based nanohybrid materials for rechargeable lithium batteries and supercapacitors. **Journal of Power Sources**, v. 159, n. 1, p. 312-318, 2006.

NAM, K. W.; YOON, W. S.; KIM, K. B. X-ray absorption spectroscopy studies of nickel oxide thin film electrodes for supercapacitors. **Electrochimica Acta**, v. 47, n. 19, p. 3201-3209, 2002.

NICOLLIAN, E. H.; BREWS, J. R. MOS (metal oxide semiconductor) physics and technology, 1982.

NORRIS, P. M.; SHRINIVASAN, S. Aerogels: unique material, fascinating properties and unlimited applications. **Annual Review of Heat Transfer**, v. 14, n. 14, 2005.

PATIL, U. M.; GURAV, K. V.; FULARI, V. J.; LOKHANDE, C. D.; JOO, O. S. Characterization of honeycomb-like " β -Ni(OH)₂" thin films synthesized by chemical bath deposition method and their supercapacitor application. **Journal of Power Sources**, v. 188, n. 1, p. 338-342, 2009.

PENG, L.; PENG, X.; LIU, B.; WU, C.; XIE, Y.; YU, G. Ultrathin two-dimensional MnO₂/graphene hybrid nanostructures for high-performance, flexible planar supercapacitors. **Nano Letters**, v. 13, n. 5, p. 2151-2157, 2013.

PESSANHA, N. F. N.; COELHO, G. L. V. PREPARAÇÃO DE AEROGEL POR EXTRAÇÃO SUPERCRÍTICA. **VIII Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica**, 2009.

PINHEIRO, G. K. Desenvolvimento de células solares-ETA compostas de aerogéis de TiO₂ incorporados com nanoestruturas de Pedot:PSS e CdTe. (Exame de qualificação de doutorado em Engenharia Elétrica) - UFSC. Florianópolis-SC, 2013.

RAYMUNDO-PIÑERO, E.; LEROUX, F.; BÉGUIN, F. A high-performance carbon for supercapacitors obtained by carbonization of a seaweed biopolymer. **Advanced Materials**, v. 18, n. 14, p. 1877-1882, 2006.

ROLISON, D. R.; DUNN, B. Electrically conductive oxide aerogels: new materials in electrochemistry. **Journal of Materials Chemistry**, v. 11, n. 4, p. 963-980, 2001.

SALIMI, A.; SHARIFI, E.; NOORBAKHS, A.; SOLTANIAN, S. Direct voltammetry and electrocatalytic properties of hemoglobin immobilized on a glassy carbon electrode modified with nickel oxide nanoparticles. **Electrochemistry Communications**, v. 8, n. 9, p. 1499-1508, 2006.

SHARMA, P.; BHATTI, T. S. A review on electrochemical double-layer capacitors. **Energy Conversion and Management**, v. 51, n. 12, p. 2901-2912, 2010.

SHIMOYAMA, Y.; OGATA, Y.; ISHIBASHI, R.; IWAI, Y. Drying processes for preparation of titania aerogel using supercritical carbon dioxide. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 88, p. 1427-1431, 2010.

SHUKLA, A. K.; SAMPATH, S.; VIJAYAMOHANAN, K. Electrochemical supercapacitors: Energy storage beyond batteries. **Current Science**, v. 79, n. 12, p. 1656-1661, 2000.

SILVA JR, J. Obtenção de xerogel de sílica a partir das cascas de arroz em uma aproximação bottom-up para produção de materiais em eletrônica. Dissertação de Mestrado. UFSC, Florianópolis-SC, 2009.

SIMON, P.; GOGOTSI, Y.; DUNN, B. Where do batteries end and supercapacitors begin?. **Science Magazine**, v. 343, p. pp. 1210-1211, 2014.

SINGH, D. K.; SRIVASTAVA, S. K.; OJHA, A. K.; ASTHANA, B. P. pH-dependent Raman study of pyrrole and its vibrational analysis using DFT calculations. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 71, n. 3, p. 823-829, 2008.

SNOOK, G. A.; KAO, P.; BEST, A. S. Conducting-polymer-based supercapacitor devices and electrodes. **Journal of Power Sources**, v. 196, n. 1, p. 1-12, 2011.

SUDOH, K.; HIRASHIMA, H. Preparation and physical properties of V₂O₅ aerogel. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 147, p. 386-388, 1992.

SUN, X.; WANG, G.; SUN, H.; LU, F.; YU, M.; LIAN, J. Morphology controlled high performance supercapacitor behaviour of the Ni-Co binary hydroxide system. **Journal of Power Sources**, v. 238, p. 150-156, 2013.

THAPLIYAL, P. C.; SINGH, K. Aerogels as Promising Thermal Insulating Materials: An Overview. **Journal of Materials**, v. 2014, 2014.

WANG, H. W.; HU, Z. A.; CHANG, Y. Q.; CHEN, Y. L.; WU, H. Y.; ZHANG, Z. Y.; YANG, Y. Y. Design and synthesis of NiCo₂O₄-reduced graphene oxide composites for high performance supercapacitors. **Journal of Materials Chemistry**, v. 21, n. 28, p. 10504-10511, 2011.

WEI, T. Y.; CHEN, C. H.; CHIEN, H. C.; LU, S. Y.; HU, C. C. A cost-effective supercapacitor material of ultrahigh specific capacitances: spinel nickel cobaltite aerogels from an epoxide-driven sol-gel process. **Advanced Materials**, v. 22, n. 3, p. 347, 2010.

WINTER, M.; BRODD, R. J. What are batteries, fuel cells, and supercapacitors?. **Chemical Reviews**, v. 104, n. 10, p. 4245-4270, 2004.

WU, M. S.; HUANG, Y. A.; YANG, C. H.; JOW, J. J. Electrodeposition of nanoporous nickel oxide film for electrochemical capacitors. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 32, n. 17, p. 4153-4159, 2007.

WU, M.; GAO, J.; ZHANG, S.; CHEN, A. Synthesis and characterization of aerogel-like mesoporous nickel oxide for electrochemical supercapacitors. **Journal of Porous Materials**, v. 13, n. 3-4, p. 407-412, 2006.

WU, S.; HE, Q.; TAN, C.; WANG, Y.; ZHANG, H. Graphene-Based Electrochemical Sensors. **Small**, v. 9, n. 8, p. 1160-1172, 2013.

WU, Z.; HUANG, X. L.; WANG, Z. L.; XU, J. J.; WANG, H. G.; ZHANG, X. B. Electrostatic induced stretch growth of homogeneous β -Ni(OH)₂ on graphene with enhanced high-rate cycling for supercapacitors. **Scientific Reports**, v. 4, 2014.

XIA, X. H.; SHI, L.; LIU, H. B.; YANG, L.; HE, Y. D. A facile production of microporous carbon spheres and their electrochemical performance in EDLC. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 73, n. 3, p. 385-390, 2012.

XING, W.; HUANG, C. C.; ZHUO, S. P.; YUAN, X.; WANG, G. Q.; HULICOVA-JURCAKOVA, D.; YAN, Z. F.; LU, G. Q. Hierarchical porous carbons with high performance for supercapacitor electrodes. **Carbon**, v. 47, n. 7, p. 1715-1722, 2009.

XU, Y.; SHENG, K.; LI, C.; SHI, G. Self-assembled graphene hydrogel via a one-step hydrothermal process. **American Chemical Society Nano**, v. 4, n. 7, p. 4324-4330, 2010.

YU, F.; HUANG, M.; WU, J.; QIU, Z.; FAN, L.; LIN, J.; LIN, Y. A redox-mediator-doped gel polymer electrolyte applied in quasi-solid-state supercapacitors. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 131, n. 2, 2014.

YU, H.; FAN, L.; LIN, Y.; XU, K.; TANG, Z.; CHENG, C.; TANG, S.; LIN, J.; HUANG, M.; LAN, Z. A novel redox-mediated gel polymer electrolyte for high-performance supercapacitor. **Journal of Power Sources**, v. 198, p. 402-407, 2012.

YU, H.; WU, J.; FAN, L.; XU, K.; ZHONG, X.; LIN, Y.; LIN, J. Improvement of the performance for quasi-solid-state supercapacitor by using PVA-KOH-KI polymer gel electrolyte. **Electrochimica Acta**, v. 56, n. 20, p. 6881-6886, 2011.

YU, J.; HAI, Y.; CHENG, B. Enhanced photocatalytic H₂-production activity of TiO₂ by Ni(OH)₂ cluster modification. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 115, n. 11, p. 4953-4958, 2011.

ZHANG, T.; KIM, C. H. J.; CHENG, Y.; MA, Y.; ZHANG, H.; LIU, J. Making a commercial carbon fiber cloth having comparable capacitances to carbon nanotubes and graphene in supercapacitors through a “top-down” approach. **Nanoscale**, v. 7, n. 7, p. 3285-3291, 2015.

ZHANG, Y.; FENG, H.; WU, X.; WANG, L.; ZHANG, A.; XIA, T.; DONG, H.; LI, X.; ZHANG, L. Progress of electrochemical capacitor electrode materials: A review. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 34, n. 11, p. 4889-4899, 2009.

ZHAO, D. D.; BAO, S. J.; ZHOU, W. J.; LI, H. L. Preparation of hexagonal nanoporous nickel hydroxide film and its application for electrochemical capacitor. **Electrochemistry Communications**, v. 9, n. 5, p. 869-874, 2007.