

UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM QUÍMICA – PPGQUIM

PATRICK BENEDITO SILVA DE FIGUEIREDO

**SÍNTESE DE NANOFIOS DE $MnCo$ E APLICAÇÃO EM
SUPERCAPACITORES**

SÃO LUIS – MA

2021

PATRICK BENEDITO SILVA DE FIGUEIREDO

**SÍNTESE DE NANOFIOS DE MnCo E APLICAÇÃO EM
SUPERCAPACITORES**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Maranhão (PPGQuim – UFMA), para a obtenção do título de Mestre em Química.

Área de Concentração: Química.

Orientador: Prof. Drº Roberto Batista de Lima.

SÃO LUIS – MA

2021

SILVA DE FIGUEIREDO, PATRICK BENEDITO.

SÍNTESE DE NANOFIOS DE MnCo E APLICAÇÃO EM
SUPERCAPACITORES / PATRICK BENEDITO SILVA DE FIGUEIREDO. -
2021.

71 p.

Orientador(a): ROBERTO BATISTA DE LIMA.

Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-graduação em
Química/ccet, Universidade Federal do Maranhão, SÃO LUÍS,
2021.

1. Cobalto. 2. Manganês. 3. Nanofios. 4.
Supercapacitores. 5. Supercapacitor híbrido. I. BATISTA
DE LIMA, ROBERTO. II. Título.

Patrick Benedito Silva De Figueiredo

**SÍNTESE DE NANOFIOS DE MnCo E APLICAÇÃO EM
SUPERCAPACITORES**

Dissertação apresentada ao
Programa de Pós- Graduação em Química
da Universidade Federal do Maranhão
para obtenção do título de Mestre em
Química.

Aprovada em: 09/12/2021

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Roberto Batista de Lima (Orientador-UFMA)
Universidade Federal do Maranhão (UFMA)

Prof. Dr. Jaldyr de Jesus Gomes Varela Júnior (COLUN-UFMA)
Universidade Federal do Maranhão (UFMA)

Prof. Dr. Flávio Colmati Júnior (UFG)
Universidade Federal de Goiás (UFG)

Este trabalho é dedicado aos meus pais Maria Raimunda e Antonio Figueiredo e minha namorada Millena Cunha, por estarem sempre me apoiando e me motivando a não desistir não importando as dificuldades.

AGRADECIMENTOS

Meus agradecimentos vão primeiramente aos meus pais Maria Raimunda e Antonio Figueiredo, por sempre estarem ao meu lado me amando e me apoiando, estarei agradecendo meu irmão Pablo Cristian por também me apoiar e sempre estar disponível quando precisava de sua ajuda.

À toda minha família como tios, avós, primos e primas por todo o companheirismo e carinho que uma família dá.

À Millena Cunha Santos, por passar conhecer os meus melhores e piores momentos e mesmo assim continuar ao meu lado me apoiando e me incentivando a sempre dar meu melhor.

Ao Prof. Dr. Roberto Batista de Lima, pelo papel de orientador e amigo, tirando qualquer tipo de dúvidas que eu poderia ter e pela experiência a mim passada.

Ao Prof. Dr. Marco Aurélio Suller Garcia, por ajudar imensamente na criação desse trabalho tanto quanto a amizade construída e por seu vasto conhecimento passado.

Ao Grupo de Eletroquímica (LELQ) tanto professores quanto alunos de alguma forma sempre me ajudaram e passaram seus conhecimentos a mim. Em especial ao Weliton Fonseca por me ajudar a construir esse trabalho e me passar um pouco do seu conhecimento na área.

A todos os colegas que começaram o curso de pós-graduação em química comigo no período de 2019.2.

À FAPEMA, pelo suporte financeiro ao projeto vinculado a este trabalho.

À UFMA e o programa de pós-graduação em química pela oportunidade de cursar o mestrado.

*Não importa quanto a vida possa ser ruim, sempre
existe algo que você pode fazer, e triunfar.*

Enquanto há vida, há esperança

(Stephen Hawking)

RESUMO

O uso de supercapacitores tem sido amplamente estudado como um dispositivo altamente vantajoso para armazenar energia, sendo esse princípio de armazenamento energético ocorrendo com base em reações eletroquímicas, podendo esse dispositivo ser um substituinte no futuro de baterias como conhecemos hoje. Para uma maior eficiência, catalisadores nanoestruturados, como nanofolhas, nanoflocos e nanofios, ganharam destaque devido a uma maior área superficial e disponibilidade de vias curtas de transporte de elétrons e íons, garantindo um aumento no desempenho desses dispositivos. Este trabalho promoveu a síntese de um óxido misto de MnCo em forma de nanofios preparados com uma abordagem hidrotermal na qual os precursores contendo os metais de interesse foram misturados a um oxidante em água deionizada aquecida. Através das análises de MEV e XPS foi possível comprovar o estado de nanofios para o material tanto quanto seus elementos contendo os metais oxigênio e carbono. Experimentos voltamétricos mostraram picos de oxidação referentes aos óxidos de Cobalto e Manganês. O teste de carga e descarga demonstra uma capacitância específica extremamente alta chegando a $3.204 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$ a 1 A g^{-1} . A quase ausência de semicírculo na região de altas frequências, mostrada nas medidas de impedância eletroquímica, pode indicar um material pouco resistivo na transferência de energia, o que confere aos nanofios uma alta condutividade. Ao montar-se um supercapacitor híbrido com o carvão ativo sendo o lado negativo, obtém-se um dispositivo muito eficiente obtendo valores de densidade de energia e densidade de potência a 1 A g^{-1} de $48,08 \text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$ e $2336,4 \text{ W}\cdot\text{kg}^{-1}$ respectivamente.

Palavras-chave: Supercapacitores. Nanofios. Manganês. Cobalto. Supercapacitor híbrido.

ABSTRACT

The use of supercapacitors has been widely studied as a highly advantageous device for storing energy, and this principle of energy storage is based on electrochemical reactions, and this device could be a future replacement for batteries as we know them today. For greater efficiency, nanostructured catalysts, such as nanosheets, nanoflakes and nanowires, gained prominence due to a greater surface area and availability of short electron and ion transport pathways, ensuring an increase in the performance of these devices. This work promoted the synthesis of a mixed oxide of MnCo in the form of nanowires prepared with a hydrothermal approach in which the precursors containing the metals of interest were mixed with an oxidizer in heated deionized water. Through the MEV and XPS analysis it was possible to prove the state of nanowires for the material as well as its elements containing the metals oxygen and carbon. Voltammetric experiments showed oxidation peaks related to Cobalt and Manganese oxides. The charge and discharge test demonstrates an extremely high specific capacitance reaching $3204 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$ at 1 A g^{-1} . The almost absence of a semicircle in the high frequency region, shown in the electrochemical impedance measurements, may indicate a material with little resistance to energy transfer, which gives the nanowires a high conductivity. By mounting a hybrid supercapacitor with active carbon as the negative side, a very efficient device is obtained, obtaining energy density and power density values at 1 A g^{-1} . of $48.08 \text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$ and $2336.4 \text{ W}\cdot\text{kg}^{-1}$ respectively.

Keywords: Supercapacitors. Nanowires. Manganese. Cobalt. Hybrid supercapacitor.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Esquema representativo de um supercapacitor EDLC (figura adaptada da referência. [1]).....	4
Figura 2: Esquema de um supercapacitor assimétrico. (figura modificada da referência: [2]).....	8
Figura 3: Espectro survey para amostra de nanofios de MnCo.....	22
Figura 4: Espectro de alta resolução para (a) C1S e (b) O1S, correspondentes do material de nanofios de MnCo.....	23
Figura 5: Espectro de alta resolução para (a) Mn2p e (b) Co2p, correspondentes ao material de nanofios de MnCo.....	24
Figura 6: Imagem MEV para a amostra de nanofios de MnCo.....	25
Figura 7: Perfil Voltamétrico para o nanofios de MnCo (a) e nanofios de MnO ₂ (b) em meio alcalino (KOH, 2 M) em atmosfera inerte de N ₂ em diferentes velocidades de varredura.....	26
Figura 8: Resultados obtidos de capacitância específica em função da velocidade de varredura para os nanofios de MnCo (a) e nanofios de MnO ₂ (b) em meio alcalino (KOH, 2 M) em atmosfera inerte de N ₂	28
Figura 9: Correntes de descargas em função do tempo a diferentes densidades de corrente em meio alcalino (KOH, 2 M) e atmosfera inerte de N ₂ para os nanofios de MnCo (a) e nanofios de MnO ₂ (b).....	29
Figura 10: Capacitância específica em função da densidade de corrente em meio alcalino (KOH, 2 M) e atmosfera inerte de N ₂ para 0.8 mg dos nanofios de MnCo (a) e para 1.1 mg dos nanofios de MnO ₂ (b).....	31
Figura 11: Desempenho cíclico de 0.8mg dos nanofios de MnCo com densidade de corrente a 15 A·g ⁻¹ durante 1000 Ciclos em KOH 2M e N ₂ saturado.....	33
Figura 12: (a) Diagrama de Nyquist para os nanofios de MnCo em 2M KOH e N ₂ saturado. (b) Diagrama de Nyquist na região de alta frequência.....	34

- Figura 13:** Perfil Voltamétrico de carvão ativado 1.6mg em KOH 2M com N₂ saturado e diferentes velocidades de varredura.....36
- Figura 14:** (a) Correntes de descarga para o carvão ativado a diferentes densidades de corrente em KOH 2M com N₂ Saturado. (b) Gráfico da capacitância específica em função da densidade de corrente.....38
- Figura 15:** Perfil Voltamétrico para o dispositivo híbrido de MnCo/CA em KOH 2M com N₂ saturado e diferentes velocidades de varredura.....39
- Figura 16:** Correntes de descarga para o dispositivo híbrido de MnCo/CA 4.9mg a diferentes densidades de corrente em KOH 2M com N₂ Saturado.....40
- Figura 17:** Desempenho cíclico do dispositivo híbrido de MnCo/CA com densidade de corrente a 5 A·g⁻¹ durante 1000 Ciclos em KOH 2M e N₂ saturado.....42

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Tabela para os valores de capacitância específica e eficiência coulômbica para os nanofios de MnCo.....	32
Tabela 2: Tabela com os valores de capacitância específica e eficiência coulômbica para os nanofios de MnO ₂	33
Tabela 3: Valores para capacitância específica, eficiência coulômbica, densidade de potência e de energia, para o híbrido formado pelo nanofios de MnCo e Carvão ativo.....	41
Tabela 4: Comparação dos valores de capacitância específica, densidade de energia e densidade de potência do presente trabalho com os da literatura.....	41

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

BTMO – Óxidos bimetálicos de metais de transição, do inglês, “*Binary transition metal oxides.*”

CCCD – Carga/descarga de corrente constante, do inglês, “*Constant current charge/discharge*”

CV – Voltametria cíclica, do inglês, “*Cyclic voltammetry.*”

DAFCs – Célula a combustível de álcool direto, do inglês, “*Direct alcohol fuel cell.*”

DRX – Difração de raios-X.

EDLC – Capacitores de dupla camada elétrica, do inglês, “*Electrical doublelayer capacitor.*”

EIS – Espectroscopia de impedância eletroquímica, do inglês, “*electrochemical impedance spectroscopy.*”

EDL – Dupla camada elétrica, do inglês, “*Electric double layer.*”

ET – Eletrodo de trabalho.

ER – Eletrodo de referência.

EA – Eletrodo auxiliar.

EV – Veículo Elétrico, do inglês, “*Electric vehicle.*”

FCV – Veículo de célula a combustível, do inglês, “*Fuel cell vehicle.*”

HFC – Célula a combustível de Hidrogênio, do inglês, “*Hydrogen fuel cell.*”

HEV – Veículo elétrico híbrido, do inglês, “*Hybrid electric vehicle.*”

HSC – Supercapacitores híbridos, do inglês, “*Hybrid supercapacitors.*”

MEV – Microscopia eletrônica de varredura.

SCs – Supercapacitores.

TEM – Microscópio eletrônico de transmissão, do inglês, “*Transmission electron microscopy.*”

XPS – Espectroscopia de fotoelétrons por raio-X, do inglês, “*X-ray photoelectron spectrometer.*”

ZABs – Baterias de Zn-ar, do inglês, “*Zn-Air Batteries.*”

Φ - Função-trabalho do espectrômetro.

Sumário

AGRADECIMENTOS	vi
RESUMO	viii
ABSTRACT	ix
LISTA DE FIGURAS	x
LISTA DE TABELAS	xii
LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS	xiii
1. INTRODUÇÃO	1
2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	3
2.1. Sistemas eletroquímicos de conversão e estoque de energia	3
2.1.1 Supercapacitores	5
2.1.1.1 Supercapacitores de dupla camada elétrica (EDLC).....	6
2.1.1.2 Pseudo-supercapacitores	6
2.1.1.3 Supercapacitores híbridos (HSCs)	8
2.2. Técnicas Eletroanalíticas	9
2.2.1 Voltametria cíclica (VC)	10
2.2.2 Carga/Descarga de corrente constante (CCCD).	10
2.2.3 Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS).....	11
2.3 Materiais utilizados em pseudo-supercapacitores	12
2.3.1 Óxido de manganês (MnO ₂)	12
2.3.2 Óxido binário de manganês-cobalto (MnCo)	13
2.4 Técnicas de caracterização	13
2.4.1 Espectroscopia de fotoelétrons de raio-X (XPS)	14
2.4.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	14
3. Objetivos	16
3.1 Objetivo Geral	16
3.2 Objetivos Específicos	16
4. Procedimento Experimental	17

4.1	Instrumentação	17
4.2	Reagentes e Soluções.....	17
4.3	Eletrodos utilizados	18
4.4	Preparo da Tinta e eletrodo de trabalho	18
4.5	Preparo dos Nanofios de MnCo e MnO ₂	18
4.6	Preparo do Supercapacitor Híbrido.	19
4.7	Limpeza dos materiais e Vidrarias	19
4.8	Realização de Medidas Eletroquímicas	20
5.	Resultados e Discussões	22
5.1	Caracterizações Físicas do material.....	22
5.1.1	Caracterização por Espectroscopia de Fotoemissão por Raio-X (XPS)	22
5.1.2	Caracterização por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	25
5.2	Medidas Eletroquímicas para os nanofios de MnCo	26
5.2.1	Voltametria cíclica (CV)	26
5.2.2	Carga/Descarga de corrente constante (CCCD)	29
5.2.3	Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS).....	34
5.3	Medidas Eletroquímicas em Carvão Ativado	36
5.3.1	Voltametria cíclica (CV).....	36
5.3.2	Carga/descarga de corrente constante (CCCD).....	37
5.4	Medidas Eletroquímicas para o supercapacitor híbrido.....	38
5.4.1	Voltametria cíclica (CV).....	38
5.4.2	Carga/descarga de corrente constante (CCCD).....	39
6.	CONCLUSÃO.....	43
	REFERÊNCIAS.....	44

1. INTRODUÇÃO

Um dos grandes desafios da humanidade nesses últimos anos foi desenvolver novos métodos de geração de energia mais eficientes e que emitam menos poluentes, pois, os combustíveis fósseis que são a principal fonte de geração dessa energia emitem uma grande quantidade de poluentes e estão em potencial esgotamento [3,4]. Em vista disso, outras fontes renováveis estão sendo amplamente utilizadas como substituinte desses combustíveis, porém ainda carecem em alguns aspectos, como por exemplo no armazenamento dessa energia gerada. [5]. Como uma possível solução para o armazenamento dessa energia gerada através dessas fontes alternativas, podemos utilizar de dispositivos que utilizam de reações eletroquímicas, para armazenar essa energia [6]. Alguns desses dispositivos vêm sendo pesquisados de forma crescente, desses podemos citar os supercapacitores (SCs), as baterias de íons de lítio/ sódio/ alumínio/ e as baterias de Zn-ar (ZABs) [7,8].

Os supercapacitores, também conhecidos como ultracapacitores ou capacitores eletroquímicos, demonstram um excelente desempenho de energia; uma alta reversibilidade; um ciclo de vida bastante longo podendo ultrapassar 1 000 000 de ciclos e, um modo simples na sua operação [9]. Essas propriedades conferem aos SCs características importantes que os tornaram alvos de interesse crescente na área da pesquisa [10]. Recentemente, foi considerado o fato de que as composições, a morfologia e as características físicas do material que compõem os eletrodos podem tornar bem visíveis as diferenças entre os desempenhos dos dispositivos eletroquímicos. Assim, é de grande relevância pesquisar novas composições e características de matérias que possam melhorar o desempenho desses dispositivos [8,11].

Para uma maior eficiência, catalisadores nanoestruturados, como nanofolhas, nanoflocos e nanofios, ganharam destaque devido a uma maior área superficial e disponibilidade de vias curtas de transporte de elétrons e íons, favoráveis a um aumento no desempenho desses dispositivos [12,13]. Para se obter SCs de alta densidade de energia, as pesquisas são focadas em utilizar materiais pseudocapacitivos. Alguns óxidos de metais de transição como, por exemplo, NiO₂, MnO₂, ZnO e outros, são considerados materiais pseudocapacitivos e tem menores custos financeiros quando comparados a outros tipos de óxidos, sendo o óxido de manganês bastante interessante visto que é de fácil acesso, além de ser amplamente utilizado como material em dispositivos de armazenamento de energia [14,15].

Além da pseudocapacitância podemos obter outras propriedades quando combinamos dois desses óxidos metálicos, obtendo assim óxidos binários de metais de transição. Hoje em dia, esses materiais vêm sendo utilizados na fabricação de eletrodos para utilização em supercapacitores e baterias [16]. Um óxido binário de metal de transição (BTMO), ou óxido misto, composto por pelo menos um íon de metal de transição, possuem vantagens sobre os óxidos de metais únicos para utilização em um supercapacitor. Sabendo disso o óxido de cobalto (CoO_2), é de alto interesse como parte de um óxido misto, visto que o mesmo possui alta capacitância teórica, não agride o meio ambiente assim como seu baixo custo. [17].

Bi. Y. et al demonstrou que o material sintetizado de $\text{NiO}/\text{MnO}_2@$ Graphite possui um melhor desempenho quando comparado ao $\text{NiO} @$ grafite. Os autores obtiveram uma capacitância específica de $102,78 \text{ mAh g}^{-1}$ em 1 A g^{-1} e estabilidade de ciclo superior com retenção de capacitância específica de 140% ao longo mais de 1500 ciclos [18].

Assim diante disso este trabalho tem como objetivo a síntese de nanofios de óxido binário de MnCo para a aplicação em um pseudo-supercapacitor como posteriormente junto ao carvão ativo, ser utilizado como um supercapacitor híbrido.

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1. Sistemas eletroquímicos de conversão e estoque de energia

As fontes de energia ou armazenamento eletroquímico, vem sendo utilizadas ao longo dos anos nos mais diferentes dispositivos eletrônicos. Dentre esses dispositivos podemos citar: os telefones celulares, notebooks, câmeras de vídeo e outros. Isto por que esses dispositivos dependem da disponibilidade de fontes de energia de alta densidade energéticas e de baixo custo [19].

Dentre os sistemas utilizados para obter energia ou servir como fonte de armazenamento, podemos citar: As baterias primárias (uso único), baterias secundárias (podem ser recarregáveis) [20], células a combustível [21], supercapacitores [18], e dispositivos fotovoltaicos [22]. As células a combustível e baterias convertem a energia química gerada por meio de reações redox exotérmicas em energia elétrica, enquanto os SCs trocam energia elétrica (ciclo de carga descarga) por meio de interações eletrostáticas capacitivas, e células fotovoltaicas convertem energia da radiação para energia elétrica [23].

O bloco elementar que todas as baterias e supercapacitores são construídos, chamados de célula eletroquímica, são constituídos de duas massas ativas, uma positiva e uma outra negativa, dois coletores de corrente(condutores) e um separador colocado entre eles [24]. A transferência de elétrons para os eletrodos (massas ativas) é feita por meio dos coletores de corrente que o conduzem eletronicamente. É importante que o separador seja um material condutor iônico, que permita a mobilidade iônica, mas, que impeça o contato elétrico para assim evitar a auto-descarga. As massas ativas que estarão sobre a influência de reações eletroquímicas, precisam ser condutoras iônicas e eletrônicas, porque estarão conectadas ionicamente ao separador e eletronicamente com um coletor de corrente. Tanto o separador quanto as massas ativas requerem um meio condutor iônico, como por exemplo um eletrólito líquido (geralmente o mais usado), eletrólito gelificado, polimérico ou sólido. A unidade inteira é geralmente alojada a um recipiente selado. [25,26].

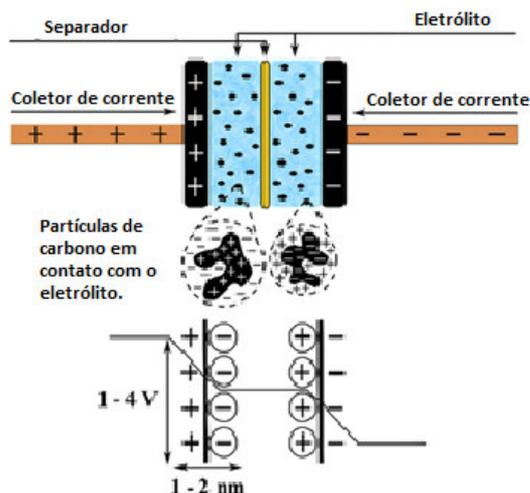


Figura 1: Esquema representativo de um supercapacitor EDLC (figura adaptada da referência. [1])

Figura 1 apresenta um esquema para um supercapacitor, conforme as características mencionadas no texto anterior. Do ponto de vista termodinâmico, esses dispositivos selados são considerados sistemas fechados, apenas transferindo energia elétrica ou calor para o ambiente. Idealmente o dispositivo selado não irá trocar massa com o ambiente externo, na forma de reagente ou produto. Este tipo de sistema é caracterizado pelo seu peso, volume, conteúdo máximo de energia, e sua tensão nominal [27,28].

Uma segunda classe de dispositivos eletroquímicos é denominada de “sistemas abertos”, que incluem as células a combustível e alguns outros dispositivos. O conteúdo máximo de energia depende da espécie e da quantidade do material ativo, no caso das células a combustível alguns materiais como, o hidrogênio ou álcoois de cadeia pequena são utilizados para gerar essa energia. As células a combustível que utilizam álcoois de cadeia pequena são chamadas de células a combustível de álcool direto (DAFCs) e as que utilizam hidrogênio são chamadas de células a combustível de hidrogênio (HFC). [29,30].

As baterias de metal-ar, são sistemas intermediários, onde o máximo de energia está relacionado a massa do metal ativo e a potência relacionada a taxa do fluxo de ar. Um exemplo desse tipo de bateria são as baterias de Zn-ar, onde uma placa de zinco é utilizada como ânodo e o cátodo é o próprio Ar atmosférico. Neste caso, geralmente o eletrólito utilizado é uma base com molaridade alta ($4-6 \text{ mol L}^{-1}$) [31]

Sistemas de estoque de energia como as baterias geralmente são utilizados com mais de uma célula em série para fazer conexões que correspondem à voltagem da aplicação e, em seguida, conectando essas cadeias em paralelo para atender aos requisitos de energia da aplicação. Esta abordagem é direta e geralmente adequada para baterias em aplicações que consomem energia a uma taxa relativamente baixa e constante [32].

2.1.1 Supercapacitores

Os SCs conseguem fornecer uma densidade de energia bem mais alta do que os capacitores dielétricos, bem como uma densidade de potência mais alta quando comparados as baterias. [33]. Eles são mais utilizados em aplicações onde os pulsos de energia são de curtos períodos de tempo, como segundos ou dezenas de segundos. Hoje em dia utilizados por exemplo em automóveis, bondes, ônibus (podendo impulsionar o sistema durante a aceleração e recuperar energia durante a frenagem, a chamada frenagem regenerativa), em veículos elétricos híbridos (HEV), veículos elétricos (EV) e veículos a célula de combustível (FCV) [34].

Os híbridos de hoje desligam o motor completamente quando o carro para, e em seguida, reinicia-o de forma muito eficiente usando a energia armazenada no SC. Alguns fabricantes de SC projetaram substituições para baterias convencionais de veículos usando SC conectados através de uma bateria menor. A sua aplicação consiste nos momentos em que a energia atinge o pico como ligar o carro, eles diminuem o consumo geral de energia das baterias, com isso gerando uma descarga pequena e constante na bateria, fazendo-a durar mais [34,35].

É importante ressaltar a diferença que existe entre os capacitores convencionais e os supercapacitores, embora os dois tipos se assemelhem quanto ao mecanismo de carregamento e princípios de desempenho, os supercapacitores possuem uma densidade de energia e capacitância específica cerca de 100.000 vezes maior do que os capacitores convencionais. Isso ocorre pela incorporação de materiais com área ativa de 1000 vezes maior quando comparados a capacitores convencionais. Esses materiais também possuem distâncias dielétricas em nanoescalas. Além disso, alguns materiais possuem a propriedade de pseudocapacitância adicionada por reações faradaicas rápidas [3].

Os SCs podem ser divididos em três categorias de acordo com sua forma de armazenamento de energia: Supercapacitores de dupla camada elétrica (EDLC), pseudo-supercapacitores, e mais atualmente desenvolvidos os supercapacitores híbridos [36,37].

2.1.1.1 Supercapacitores de dupla camada elétrica (EDLC)

A dupla camada elétrica é formada quando o sistema está conectado a uma fonte de alimentação, a superfície dos eletrodos é carregada e por sua vez atrai os íons de carga oposta à do eletrodo, gerando assim duas camadas paralelas em torno do eletrodo. A primeira camada consiste em íons adsorvidos no eletrodo devido a interações químicas. A segunda camada é composta de íons atraídos pela carga de superfície por meio da força de Coulomb, filtrando eletricamente a primeira camada. Esta segunda camada está vagamente ligada ao eletrodo, e é feita de íons livres que se movem no fluido sob a influência da eletricidade, atração e movimento térmico em vez de estar firmemente ancorado [38,39].

Os Supercapacitores EDLC são os mais comuns e representam a maioria das aplicações de SCs na indústria. Esse tipo de SCs se utiliza de eletrólitos líquidos apróticos como por exemplo o carbonato de propileno, dietil carbonato, dimetil carbonato e outros tipos que incluem sais dissolvidos [40,41]. Esses SCs usam a interação eletrostática para acumular energia em duplas camadas de Helmholtz na interface de fase entre a superfície do eletrodo e do eletrólito. A capacitância de dupla camada surge da dependência potencial da energia de superfície armazenada eletrostaticamente na interface do eletrodo [42].

Nesse tipo de SCs não há troca de elétrons e nenhuma reação redox, a energia é armazenada de forma não faradaica. O ponto chave para se obter uma capacidade extremamente alta é a grande superfície dos eletrodos e da espessura da camada de Helmholtz [43]. Os Supercapacitores EDLC possuem uma capacidade de ciclo em milhões de vezes e, portanto, possuem uma boa durabilidade. O material mais utilizado para este tipo de SC é o carvão ativado (AC), pois possui uma grande área de superfície [44].

2.1.1.2 Pseudo-supercapacitores

Outra categoria dos SCs são os pseudo-supercapacitores ou supercapacitores faradaicos. Este tipo de SCs, é muito menos utilizado do que os supercapacitores EDLC e, é comercializado

apenas por algumas indústrias. Pelo seu princípio de operação eles estão mais próximos das baterias do que de capacitores [45]. A pseudocapacitância é um fenômeno no qual os materiais intermediários do eletrodo sofrem reações redox por meio da transferência de elétrons. Ela surge na superfície do eletrodo, onde ocorre as reações faradaicas e as reações envolvendo a passagem de energia da dupla camada, semelhante ao descarregamento e carregamento das baterias [46]. Em resumo, a formação de uma dupla camada elétrica é uma propriedade universal de uma superfície de material polarizada, a pseudocapacidade é uma propriedade adicional que depende do tipo de material e do eletrólito. Esses SCs podem em geral fornecer uma alta densidade de energia em comparação aos supercapacitores EDLC, porém por conta de sua cinética não muito boa para transferência de elétrons, eles carecem em alta densidade de potência [47,48].

A capacitância desse tipo de SCs cresce devido a relação especial que pode ser expressa como a quantidade de energia aceita (Δq) e a diferença de potencial (ΔV), de modo que a derivada $d(\Delta q)/d(\Delta V)$ ou dq/dV é equivalente a capacitância C . Durante a carga e descarga ocorre uma reação redox e transferência de energia entre eletrólito e eletrodo. A energia não é armazenada na camada dielétrica, mas é representada pela energia na ligação entre as moléculas [34].

Em eletrodos que se utilizam de materiais a base de carbono nanoporoso em eletrólitos orgânicos, a principal contribuição de energia é da dupla camada elétrica. Em meio aquoso e com materiais da família de polímeros condutores [49], óxidos metálicos [50] e carbonos nanotexturizados enriquecidos com heteroátomos (nitrogênio e oxigênio) [51], a principal contribuição de energia é pseudocapacitiva [52].

Os óxidos metálicos têm se tornado uma grande alternativa para revestir os eletrodos nos pseudo-supercapacitores, matérias como o óxido de rutênio (RuO_2) ou óxido de manganês (MnO_2) são bastante utilizados. Eles garantem uma estabilidade e uma taxa de ciclo que são menores do que os observados nos supercapacitores EDLC, junto com uma menor eficiência de carregamento e mais tempo de resposta (menor taxa de descarga) [53,54].

Com vantagens atraentes como baixo custo, abundância e alta capacitância teórica, o MnO_2 com eletrólito aquoso é considerado um bom substituído para alguns outros óxidos metálicos utilizados nos eletrodos dos pseudo-supercapacitores. O armazenamento da carga pseudocapacitiva do óxido, ocorre através do par redox do Mn que varia entre o estado de oxidação Mn^{+4} e Mn^{+3} na superfície do eletrodo [55].

A geração do Mn^{+3} e da possível dissolução de Mn^{+2} através do elevado estresse que esses eletrodos sofrem devido a sobretensão e a temperatura excessiva, acaba por levar o eletrodo a uma rápida degradação. Semelhante ao EDLC, o eletrólito irá se decompor e evaporar sob condições adversas, gerando produtos gasosos e, podendo levar à falha desses dispositivos [56].

2.1.1.3 Supercapacitores híbridos (HSCs)

O terceiro tipo de SC são chamados de supercapacitores híbridos (HSCs), é o mais novo tipo de SC. Este é o mais avançado tipo e combina os dois últimos tipos de SCs os supercapacitores EDLC e os pseudo-supercapacitores [57]. A principal vantagem dos HSCs está na maior volumetria e densidade de energia gravimétrica, juntamente com a capacidade de fornecer altas correntes. Eles podem produzir densidade de energia mais alta do que os supercapacitores EDLC também maior densidade de potência do que as baterias, podendo ser um substituinte para esses dispositivos em algumas outras aplicações [58].

O princípio do funcionamento dos HSCs se dá na combinação dos princípios dos supercapacitores EDLCs e dos pseudo-supercapacitores. No EDLC, o armazenamento de energia é baseado na intrínseca área da casca e comprimento da partição de carga atômica [42]. No caso dos pseudo-supercapacitores, o armazenamento de energia é alcançado devido a reações redox rápidas e repetíveis entre as unidades eletroativas situadas no material do eletrodo ativo e uma solução eletrolítica [46].

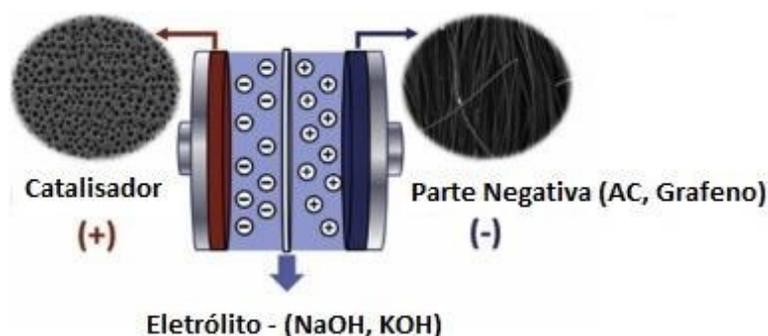


Figura 2: Esquema de um supercapacitor assimétrico. (Figura modificada da referência: [2])

Na Figura 2, é apresentado o esquema para um supercapacitor assimétrico. O lado positivo (esquerdo) contém materiais como os óxidos de metais de transição, ou até mesmo

óxidos binários de metais de transição. Na parte negativa (direita) um outro material como o carvão ativo (AC) ou grafeno. Outros materiais também podem ser utilizados no lado negativo do supercapacitor visto que ele deve possuir a propriedade de supercapacitor EDLC, enquanto que do lado positivo o óxido de metal possui a propriedade de ser um pseudo-supercapacitor.

Os supercapacitores híbridos possuem a capacidade de armazenar uma grande quantidade de carga fornecido em taxas de potência elevadas quando comparados as baterias recarregáveis. Portanto, HSCs prometem ser uma boa escolha em comparação com baterias recarregáveis que exigem alta entrega de energia ou rápido rendimento de energia. No entanto, a cobrança armazenada na superfície restringe sua densidade de energia ou capacidade a um valor inferior em contraste com as baterias. No supercapacitor híbrido, a densidade de energia prevalece por causa da capacitância específica dos materiais ativos e da tensão líquida da célula. [59,60].

Hoje em dia não há supercapacitores híbridos disponíveis comercialmente no mercado, mas eles são investigados em condições de laboratório. O desenvolvimento do supercapacitor híbrido preocupa-se com a apreensão de alcançar densidade de energia elevada, cinética rápida, ciclo de vida extenso, segurança aprimorada e despesas preparatórias subordinadas [61]. Em supercapacitores híbridos, a principal característica provocadora pretende o desenvolvimento de materiais com densidade de energia superior em quase aproximação com as baterias, sem alterar suas características de alta densidade de potência junto com longa vida útil [62].

2.2. Técnicas Eletroanalíticas

As técnicas eletroanalíticas estão relacionadas com a interação entre a eletricidade e as reações que envolvem um processo químico. São necessários pelo menos dois eletrodos (condutores) e uma amostra de solução de contato (eletrólito), para que uma célula eletroquímica seja funcional. [63].

Vários testes foram desenvolvidos e são aplicados para se testar o desempenho eletroquímico dos SCs. Voltametria cíclica (CV) [50], carga/descarga de corrente constante, (CCCD) [53] e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) [59], são os geralmente mais utilizados. Essas técnicas são utilizadas para medir os três parâmetros fundamentais que são: Tensão, corrente, e tempo, outras medidas podem ser derivadas deles, como a capacitância,

resistência de serie equivalente, tensão operacional e, por consequência, a constante de tempo, energia e desempenho de potência dos SCs [64,65].

2.2.1 Voltametria cíclica (VC)

Nesta técnica um potencial elétrico é aplicado linearmente entre o eletrodo de trabalho e o de referência. A velocidade da mudança desse potencial é medida em $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ (milivolts por segundo) é designada como velocidade de varredura, e o intervalo da mudança de potencial é chamado de janela de potencial. A corrente instantânea durante as varreduras catódicas e anódicas são registradas para caracterizar as reações eletroquímicas envolvidas. Os resultados são apresentados em gráficos geralmente em função de corrente (I) em função do potencial (V) [66].

Para examinar os mecanismos de armazenamento de carga dos SCs onde os tipos podem ser supercapacitores EDLC ou pseudo-supercapacitores separados, a configuração de eletrodos mais recomendada para as medidas de VC são é a de três eletrodos [64]. O formato das curvas nessa técnica pode nos informar com que tipo de SC estamos lidando. No caso dos supercapacitores EDLC o formato das curvas é mais retangular, e para os pseudo-supercapacitores o formato está voltado mais para picos de reações redox [67]. Outro método para de observar essa diferença, é utilizando o conhecimento de que a corrente instantânea produzida pelo mecanismo de dupla camada elétrica (EDL) é proporcional a taxa de varredura. Enquanto a difusão pela adsorção/inserção é limitada de cátions na superfície ou próximo do eletrodo, os mecanismos dos pseudo-supercapacitores variam linearmente de acordo com a raiz quadrada da taxa de varredura [68]. A técnica de VC também pode ser utilizada para determinar a tensão operacional ou janela de potencial para matérias de pseudo-supercapacitores por ajustes sucessivos dessa janela. Além disso, pode ser observada a reversibilidade dos processos de carga e descarga durante o processo. Por fim, pode-se obter a capacitância específica e o desempenho energético dos SCs por meio da integração das curvas de VC [69].

2.2.2 Carga/Descarga de corrente constante (CCCD).

É método mais utilizado para se caracterizar os SCs em corrente contínua. Esse método consiste em carregar e descarregar repetitivamente o dispositivo ou do eletrodo de trabalho em

um nível de corrente constante com ou sem período de resistência (um período de tempo entre o carregamento e o descarregamento enquanto a tensão de pico V permanece constante), é normalmente apresentado em um gráfico de potencial (E) vs o tempo (s) [70].

O teste de CCCD é considerado o mais versátil e preciso na caracterização de dispositivos SCs. Todos os três parâmetros principais dos SCs podem ser testados a partir dele e posteriormente usado para derivar a maioria das outras propriedades, como constante de tempo, densidade de potência e energia, e vazamento e corrente de pico. Também pode ser usada para estudar a estabilidade cíclica dos SCs. Além disso utilizando uma configuração de três eletrodos pode-se obter a capacitância específica, reversibilidade, e a janela de potencial dos materiais utilizados nos SCs [71].

2.2.3 Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS)

O teste de espectroscopia de impedância eletroquímica, também conhecido como teste espectroscópico dielétrico, mede a impedância de uma célula de energia como uma função da frequência aplicando uma tensão de baixa amplitude (normalmente 5mV) sobreposta a um potencial de estado estacionário [66]. Os dados resultantes são geralmente expressos em gráfico do tipo Bode para demonstrar a resposta celular entre o ângulo de fase e a frequência, e em um gráfico de Nyquist para mostrar as partes imaginárias e reais das impedâncias da célula em um plano complexo [72].

Pode-se obter através do teste de impedância, também características como a transferência de carga, transporte de massa, e mecanismos de armazenamento de carga, bem como para estimar as propriedades de capacitância, energia e potência. No caso dos supercapacitores podemos correlacionar o gráfico de impedância eletroquímica com a resistência a transferência de carga levando em consideração o diâmetro do semicírculo obtido. O semicírculo obtido é formado por dados obtidos na região de alta frequência como também por dados obtidos em região de baixa frequência. Na região de baixa frequência podemos observar a resistência de difusão iônica do material [73,74]. Quando dispositivos SC são testados, as partes reais da impedância complexa em frequências são usadas na literatura para representar a Resistência. Porém, é preciso ter em mente que essa resistência de um teste EIS é muitas vezes muito menor do que aquele derivado do teste CCCD, e portanto, é limitado na descrição do desempenho de energia do SC [75].

2.3 Materiais utilizados em pseudo-supercapacitores

Como citado anteriormente os materiais mais comumente utilizados para dispositivos de pseudo-supercapacitores são os polímeros condutores [49], óxidos metálicos [50] e carbonos nanotexturizados [52]. Porém alguns materiais como óxidos metálicos de transição tem tomado maior importância por conta de seu baixo custo, abundância e alta capacitância teórica, e uma reversibilidade rápida nas suas reações redox, como por exemplo, o óxido de rutênio (RuO_2) [76], óxido de manganês (MnO_2) [55], óxido de zinco (ZnO) [15] dentre outros. A pseudo-capacitância encontrada nesses materiais excede a de materiais de carbono usando armazenamento de carga de dupla camada, justificando interesse nestes sistemas.

O Óxido de rutênio (RuO_2) é amplamente utilizado porque é condutor e tem três estados de oxidação distintos acessíveis em 1.2V. O comportamento pseudo-capacitivo desse material em soluções ácidas tem sido o foco de pesquisas nos últimos anos [76]. Pode ser descrito como uma rápida transferência reversível de elétrons junto com uma eletroadsorção de prótons na superfície das partículas de RuO_2 . Porém os capacitores eletroquímicos aquosos à base de Rutênio são caros, e a janela de tensão de 1 V limita suas aplicações a pequenos dispositivos eletrônicos. Eletrólitos orgânicos com substitutos de prótons (por exemplo Li^+) deve ser usado para ir além de 1 V [77]. Por conta desses motivos óxidos mais baratos de ferro, níquel, zinco e principalmente de manganês estão sendo mais pesquisados ultimamente.

2.3.1 Óxido de manganês (MnO_2)

O óxido de manganês surgiu como uma das alternativas em pseudo-supercapacitores por possuir com alto teor teórico de capacitância específica e baixo custo. Recentemente, buscou-se aperfeiçoar o efeito de capacitância desse material, no entanto, o desempenho dos supercapacitores de MnO_2 é bem abaixo dos demais, apenas menos de 30% da capacitância teórica do material pode ser retido, uma vez que suas propriedades eletroquímicas fortemente dependem de sua dimensionalidade, morfologia, estrutura cristalina e densidade aparente. Além disso a baixa condutividade do material também limita sua aplicação [78,79]. Assim, muitos estudos têm sido realizados para sintetizar estruturas e composições razoáveis de MnO_2 com a finalidade de melhorar o acesso do eletrólito e transporte de elétrons. Com base nisso, hoje em

dia, os óxidos de metal binário chamam atenção, já que comparando com óxido de um único metal de transição, o óxido de metal binário exibe diferentes estados de oxidação, alta área superficial e efeito de sinergia de ambos os óxidos de metal presentes aumentando seu desempenho [80]. Alguns óxidos de metal de transição binários podem ser citados como exemplos como Co-Zn, Co-Cu [17], Ni-Co [16], Co-Mn [69], dentre outros. Iremos explorar mais afundo a aplicação e propriedades do Mn-Co.

2.3.2 Óxido binário de manganês-cobalto (MnCo)

A estabilidade eletroquímica do óxido de Mn não é bastante satisfatória, e o decaimento da capacitância específica durante a ciclagem de carga-descarga é bastante observável. No entanto o Co e seu óxido são considerados bastante inertes (ou nobres). Descobriu-se que a dopagem com Co aumenta significativamente a reversibilidade redox de ambos os óxidos de Ni e eletrodos de hidreto metálico. Podemos imaginar o mesmo efeito junto ao óxido de manganês [81].

LI et al, propuseram em seu estudo a síntese de nanofolhas de MnCo_2O_4 , através do método de hidrotérmico de duas etapas com tratamento pós-recozimento. Os autores conseguiram observar uma alta capacitância específica de $2.000 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$ a $0,5 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$, $1.150 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$ a $20 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ e uma excelente estabilidade de ciclo de 92,3% em $5 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ após 5000 ciclos. Provando a sinergia entre esses dois metais de transição e sua possível aplicação em dispositivos de estoque de energia [82].

Outro exemplo seria o trabalho de WANG, Hongzhi et al, onde foi desenvolvido uma estrutura porosa tridimensional (3D) projetada com base no grafeno decorado com MnCo_2O_4 foi sintetizado por um método de duas etapas. Os materiais compósitos resultantes apresentam uma capacitância específica superior ($503 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$ a $1 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ densidade de corrente) e uma excelente estabilidade de ciclo. Depois de 5000 ciclos de carga / descarga a uma densidade de corrente de $10 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$, 97,4% da capacitância específica foi retida [83].

2.4 Técnicas de caracterização

Para dispositivos de armazenamento de energia como os supercapacitores, algumas técnicas de caracterização são bastante utilizadas principalmente para o SC do tipo pseudo-

supercapacitores, onde frequentemente são utilizados materiais sintetizados a partir de vários métodos, com resultados dos mais variados a respeito da composição e morfologia do material. As técnicas mais utilizadas para caracterizar esses compostos são: Difração de raios-X (DRX), espectroscopia de fotoelétrons de raios-X (XPS), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia eletrônica de transmissão (TEM) [84,85].

2.4.1 Espectroscopia de fotoelétrons de raio-X (XPS)

O princípio da técnica está relacionado ao efeito fotoelétrico, que acontece quando a energia transportada por um fóton de raios-X, é absorvida pelo átomo alvo, fazendo com que esse átomo vá para o estado excitado, que por sua vez, é relaxado pela emissão de um fotoelétron proveniente das camadas mais internas desse átomo. [86].

Os elementos presentes na superfície da amostra são caracterizados diretamente pela determinação das energias de ligação dos picos fotoelétricos. Isso se dá pelo fato de que os níveis de energia do processo de fotoemissão são quantizados, sendo assim, os fotoelétrons possuem uma distribuição de energia cinética de picos discretos relativos às camadas eletrônicas do átomo foto-ionizado. Informações sobre a composição superficial da amostra são obtidas por meio da integração da área do pico, que é proporcional ao número de átomos no volume detectado [87].

Os picos dos fotoelétrons são rotulados segundo os números quânticos do nível do qual o elétron se origina. Um elétron com momento angular orbital L (s, p, d, f etc) e momento angular de spin S tem um momento angular orbital total $J = L + S$. Cada nível com $J \geq 1$ tem dois sub-níveis, pois $S = \pm \frac{1}{2}$, com uma separação de energia conhecida por separação spin-órbita. As energias de ligação são não somente específicas para cada elemento como também contêm informações químicas, pois os níveis de energia dos elétrons de caroço dependem fracamente do estado químico do átomo [88,89].

2.4.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A principal função de qualquer microscópio é tornar visível ao olho humano o que for muito pequeno para tal. Um microscópio eletrônico de varredura (MEV) utiliza um feixe de elétrons no lugar de fótons utilizados em um microscópio óptico convencional, o que permite

solucionar o problema de resolução relacionado com a fonte de luz branca. Como resultado tem-se que os aparelhos modernos permitem aumentos de 300.000 vezes ou mais, para a maior parte de materiais sólidos, conservando a profundidade de campo compatível com a observação de superfícies rugosas [90].

O MEV é um instrumento que pode fornecer rapidamente informações sobre a morfologia e identificação de elementos químicos de uma amostra sólida. Sua utilização é comum em biologia, odontologia, farmácia, engenharia, química, metalurgia, física, medicina e geologia [91,92]. Além disso, é um dos mais versáteis instrumentos disponíveis para a observação e análise de características microestruturais de objetos sólidos. A principal razão de sua utilidade é a alta resolução que pode ser obtida quando as amostras são observadas. Valores da ordem de 2 a 5 nanômetros são geralmente apresentados por instrumentos comerciais, enquanto instrumentos de pesquisa avançada são capazes de alcançar uma resolução melhor que 1 nm. Outro ponto que torna esse equipamento tão importante é a aparência tridimensional da imagem das amostras, resultado direto da grande profundidade de campo. Permite, também, o exame em pequenos aumentos e com grande profundidade de foco, o que é extremamente útil, pois a imagem eletrônica complementa a informação dada pela imagem óptica [93,94].

3. Objetivos

3.1 Objetivo Geral

Sintetizar e avaliar o desempenho dos nanofios de MnCo, na aplicação em pseudo-supercapacitores, para o armazenamento de energia.

3.2 Objetivos Específicos

- Sintetizar os nanofios de MnCo por meio de uma abordagem hidrotermal.
- Realizar experimentos eletroquímicos de Voltametria Cíclica (CV), Carga/Descarga de corrente constante (CCCD) e Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS).
- Realizar teste de caracterização física por meio das Técnicas Espectroscopia Fotoeletrônica de Raio-X (XPS) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).
- Realizar um teste em meia célula o desempenho do material sintetizado em um pseudo-supercapacitor.
- Obter dados para as principais propriedades encontradas em um pseudo-supercapacitor.

4. Procedimento Experimental

4.1 Instrumentação

As medidas eletroquímicas para caracterização e estudo das propriedades do material para serem utilizados em pseudo-supercapacitores, foram realizadas em um potenciostato/galvanostato Autolab PGSTAT302N (Metrohm Autolab), conectado a um computador habilitado com um software NOVA e uma célula eletroquímica composta por três eletrodos e eletrólito, sendo os três eletrodos: eletrodo de trabalho (ET) uma espuma de níquel modificada com o material utilizado, eletrodo de referência (ER) sendo o Ag/AgCl imerso em KCl 3M e eletrodo auxiliar (EA) sendo uma placa de platina de 1cm².

4.2 Reagentes e Soluções

Todas as soluções foram preparadas utilizando água deionizada, que foi previamente purificada através do sistema Milli-Q da Millipore (resistividade $\geq 18\text{M}\Omega\text{ cm}$), e os reagentes de grau analítico.

Para limpeza das vidrarias e célula eletroquímica utilizou-se uma solução de Permanganato de Potássio (KMnO₄, Proquímios) e Peróxido de Hidrogênio (H₂O₂, Proquímios).

Na preparação do eletrólito básico 2M, foi utilizado o reagente de hidróxido de potássio (KOH, Isofar), e na desaeração foi utilizado gás nitrogênio (N₂ 99,99%, White Martins).

Os nanofios foram sintetizados a partir dos reagentes sulfato de manganês (MnSO₄), sulfato de cobalto (CoSO₄) e do permanganato de potássio. E posteriormente lavados com etanol (C₂H₆O, Sigma Aldrich).

A suspensão contendo os nanofios para posteriormente ser utilizada na modificação do eletrodo de trabalho, foi preparada a partir dos reagentes, CB Super P (C, Alfa Aesar), Difluoreto de Polivinilideno PVDF ((C₂H₂F₂)_n) e N-Metil Pirrolidona (C₅H₉NO).

4.3 Eletrodos utilizados

O eletrodo de trabalho utilizado foi uma espuma de níquel de 1 cm² limpa previamente com acetona e posteriormente seca. Em seguida, foi adicionada uma quantidade da solução contendo os nanofios sintetizados de MnCo, esses nanofios foram mais uma vez secados e sua respectiva massa anotada. O eletrodo auxiliar utilizado foi uma placa de Platina (Pt) de 1 cm², todos os potenciais foram comparados com eletrodo de prata/cloreto de prata imerso em uma solução de 3M de cloreto de potássio (KCl, Merk S.A).

4.4 Preparo da Tinta e eletrodo de trabalho

O Slurry ou tinta, foi preparado conforme informado na literatura [95]. Normalmente o material sintetizado dos nanofios de MnCo foram misturados com o CB Super P e o aglutinante PVDF 1.5% dissolvido em N-Metil pirrolidona, na proporção 8:1:1. Essa mistura então foi macerada até formar uma “tinta”, e essa tinta foi colocada sobre uma espuma de níquel de 1 cm² para ser utilizado como eletrodo de trabalho.

Uma importante etapa neste item é pesar a espuma de níquel antes de ser adicionada a tinta. Isto decorre para que a quantidade de catalisador depositado sobre a espuma de níquel seja determinada por diferença de massa assim que o eletrodo estiver completamente seco. Pois, saber a quantidade de catalisador em gramas é de extrema importância para realizar os testes eletroquímicos bem como os cálculos de suas propriedades.

4.5 Preparo dos Nanofios de MnCo e MnO₂.

A síntese dos nanofios foi realizada de acordo com a literatura [96], com algumas modificações. Foi utilizado 0,36 g do reagente de sulfato de manganês (MnSO₄) e 0,04g do sulfato de cobalto (CoSO₄), e então foi adicionado 1,0 g de KMnO₄ que foram dissolvidos em 30 mL de água deionizada. Essa mistura foi levada até uma autoclave de aço inoxidável, e foi aquecida e agitada até a temperatura de 140 °C por 19 h e resfriada até a temperatura ambiente. O material obtido foi lavado até três vezes com etanol e água deionizada com procedimento de centrifugação e retirada do sobrenadante e, por fim, secos a uma temperatura de 80 °C por 6 h ao ar. O mesmo processo foi realizado para a síntese de nanofios de óxido de manganês (MnO₂),

utilizando novamente o sulfato de manganês como precursor, e agora sem utilizar o precursor de cobalto.

4.6 Preparo do Supercapacitor Híbrido.

Para o supercapacitor híbrido foi utilizado os nanofios de MnCo como parte positiva, enquanto na parte negativa foi utilizado carvão ativado (AC) comercial. Foi montada uma célula eletroquímica onde o eletrodo de trabalho consistia em um fio de Ni junto de uma espuma de Ni modificada com a tinta de MnCo, um eletrodo de referência de Ag/AgCl imerso em solução saturada de KCl 3M e para o contra eletrodo foi utilizado outro eletrodo de Fio e espuma de Ni modificado agora com o carvão ativado, imersos em 2M de KOH.

A quantidade de carga contida nos eletrodos positivo e negativo em um supercapacitor híbrido devem ser consistentes ($q^+ = q^-$). Para calcular suas cargas foi utilizado a seguinte equação:

$$q = m \cdot C_s \cdot \Delta v \quad (1)$$

Onde m é a massa, C_s é a capacitância específica para aquela massa em $F \cdot g^{-1}$, e Δv é a diferença de potencial para se alcançar essa capacitância específica em V. Dessa forma afim de satisfazer a formula de equilíbrio de carga, a proporção de massa dos materiais ativos do eletrodo positivo e negativo satisfaz a seguinte formula:

$$\frac{m^+}{m^-} = \frac{q^+}{q^-} \quad (2)$$

De acordo com a capacidade específica dos materiais positivo e negativo a melhor razão de massa entre eles foi de 11.25 vezes. Portanto o eletrodo negativo de carvão ativado possuía 11.25 vezes mais massa do que em relação ao eletrodo positivo contendo os nanofios de MnCo [57].

4.7 Limpeza dos materiais e Vidrarias

Antes de cada experimento eletroquímico, as vidrarias que iriam ser utilizadas para determinado teste passavam por um processo de limpeza, onde consistia em ficar imersas em solução de permanganato de potássio durante pelo menos 8 horas e depois eram submetidas a

limpeza com solução de Peróxido de Hidrogênio para total remoção do permanganato, para enfim ser lavado com água deionizada pelo menos 3 vezes, e por fim com água deionizada quente. O eletrodo auxiliar de Pt era aquecido pela utilização de um maçarico antes de cada análise, para não levar impurezas nos demais testes.

4.8 Realização de Medidas Eletroquímicas

Todos os testes eletroquímicos foram realizados com uma célula eletroquímica de 3 eletrodos, com o eletrodo de trabalho sendo a espuma de níquel modificada com o material como descrito anteriormente, o eletrodo de referência sendo o de Ag/AgCl imerso em solução de KCl (3M) e o eletrodo auxiliar sendo uma placa de Pt. Os testes realizados foram o de voltametria cíclica (VC), Carga/Descarga de corrente constante (CCCD) e Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS).

Para a VC o experimento fez-se a uma velocidade de varredura variável, onde o primeiro ciclo registraria a velocidade de $5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ e no próximo ciclo essa velocidade dobraria, chegando até o máximo de $80 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, registrando assim cinco ciclos em diferentes velocidades de varredura. A janela de potencial foi determinada a partir de alguns testes preliminares e observado que a janela entre $-0,2\text{V}$ e $0,45\text{V}$ é suficientemente interessante para se observar os processos que ocorriam no material.

A capacitância específica (C_{esp}) foi obtida através da equação seguinte utilizando os gráficos de CV:

$$C_{\text{esp}} = \frac{\int I(v)dv}{ms^2[V_f - V_i]} \quad (3)$$

Onde o numerador é a integral da área sob a curva da VC, a curva abaixo do eixo x, m corresponde a massa depositada na superfície da espuma de níquel contendo o material, s é a velocidade de varredura utilizada para se obter a respectiva curva e a diferença equivale a diferença de potencial final e inicial utilizada [69].

Nos testes de CCCD o eletrodo de trabalho foi carregado a $1 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ até um certo potencial e depois descarregado a essa mesma corrente que o carregou. Esse procedimento foi realizado em três ciclos a fim de se obter o resultado mais real possível. Além disso esse experimento foi realizado carregando-se o eletrodo também a $2 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$, $5 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$, $10 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ e $20 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$.

Dessa forma podemos obter a capacitância utilizando das curvas do teste de CCCD, de acordo com a seguinte equação:

$$C = \frac{I \times \Delta t}{m \times \Delta V} \quad (4)$$

Onde I é a corrente (A) de carga/descarga utilizada no teste, Δt é o tempo (s) da total descarga, m é a massa (g) ativa do material no eletrodo, e ΔV representa a janela de potencial(V). E a eficiência coulômbica (E_c) pode ser calculada através da seguinte equação:

$$E_c = \frac{t_d}{t_c} \times 100 \quad (5)$$

Onde t_d é o tempo de descarga e t_c é o tempo de carga [97].

Para o supercapacitor híbrido além da capacitância específica podemos também obter outros parâmetros como os de densidade de energia (E_d) e densidade de potência (P_d) ambos podem ser calculados a partir das formulas a seguir:

$$E = \frac{1}{2} \cdot C_s (\Delta V)^2 \quad (6)$$

$$P = 3600 \cdot \frac{E}{\Delta t} \quad (7)$$

Onde C_s é a capacitância específica em $F \cdot g^{-1}$ obtida através do teste de CCCD para o supercapacitor híbrido, ΔV (V) é a faixa de potencial entre o eletrodo negativo e o positivo em e Δt (s) se refere ao tempo que levou para o supercapacitor híbrido levou para se descarregar em [62].

Para os testes de impedância eletroquímica (EIS), as medidas foram realizadas na faixa de frequência entre $1 \cdot 10^5$ Hz e 0,1 Hz, sob potencial aberto da célula e perturbação de 10 mV.

5. Resultados e Discussões

5.1 Caracterizações Físicas do material

5.1.1 Caracterização por Espectroscopia de Fotoemissão por Raio-X (XPS)

Os resultados obtidos para a Espectroscopia de Fotoelétrons de Raio-X (XPS) para o nanofios de MnCo são apresentados na Figura 3 (gráfico de Survey). As medidas de XPS nos proporcionam observar os elementos que compõem a amostra, bem como os seus respectivos estados de valências. Neste caso podemos encontrar na amostra a existência de carbono, oxigênio, manganês e cobalto. Os sinais para os metais estão pouco intensos devido a pouca presença na amostra escolhida para se fazer o teste. O sinal de carbono em 290 eV pode ser atribuído a contaminação adventícia de hidrocarbonetos adsorvidos. O Manganês pode ser identificado pelo pico ao redor de 650 eV e está associado ao Mn 2p. O Cobalto pode ser identificado por meio do pico localizado ao redor de 790 eV o qual está associado ao Co 2p. Provavelmente, tanto o Mn como o Co estão na forma de óxidos.

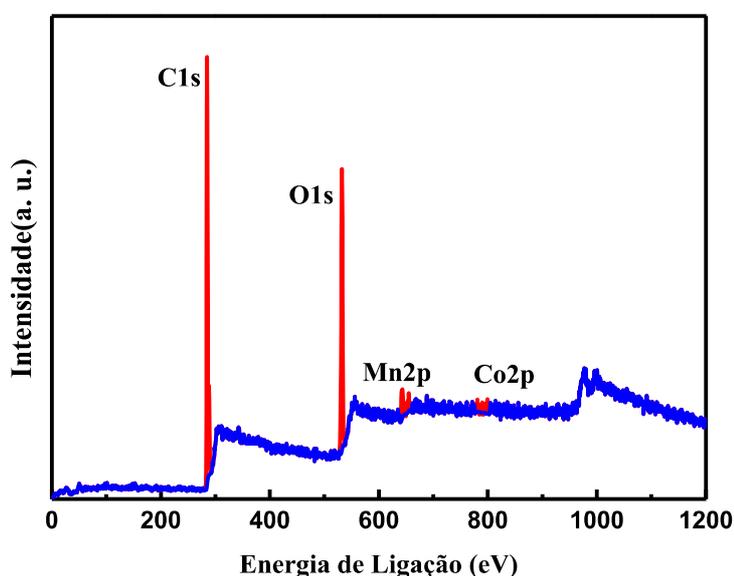


Figura 3: Espectro Survey para os nanofios de MnCo sintetizados.

Na Figura 4 são apresentados os resultados de XPS relacionados as respectivas ligações entre os elementos presentes na amostra. O espectro de C1S observável na Figura 4(a), mostra 3 picos sendo o primeiro mais intenso que correspondem a C=C/C-C (284,2 eV) e outros dois picos menos intensos relacionados a C-O (285,5 eV) e O=C-O (288,1 eV). Na Figura 4(b), podemos observar o espectro de O1S que corresponde as ligações de oxigênio presentes na amostra. Os picos presentes em 529,5, 531,3 e 532,6 eV correspondem respectivamente aos componentes O1, O2 e O3. O componente O1 é atribuído as ligações de oxigênio com os metais presentes na amostra. O O2 é atribuído aos locais com defeitos de coordenação mínima de oxigênio do nanomaterial sintetizado e por fim o O3 corresponde a água quimicamente e fisicamente ligada na superfície da amostra [83] [98].

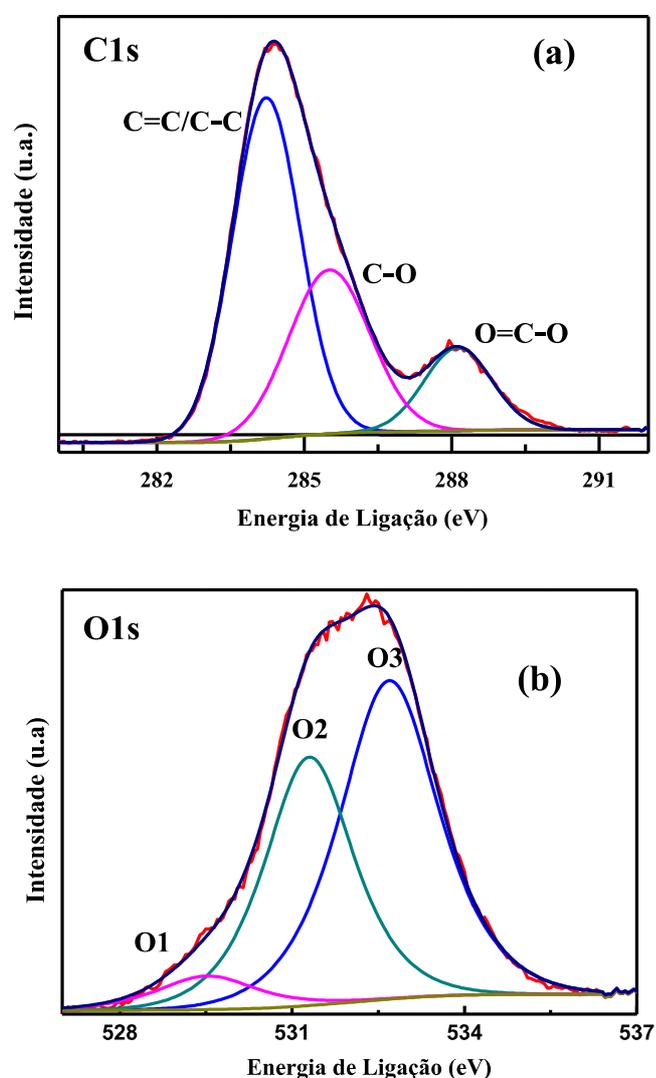
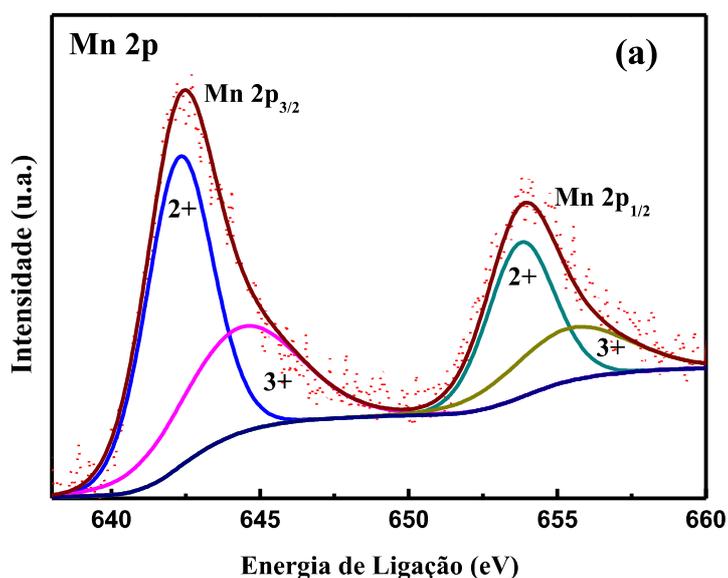


Figura 4: Espectro de alta resolução para (a) C1S e (b) O1S, correspondentes do material de nanofios de MnCo.

Os espectros em alta resolução dos metais presentes na amostra pode ser observado nas Figuras 5 (a) e (b). A Figura 5(a) mostra o espectro de alta resolução obtidos para o Mn. São observados dois picos principais presentes, o primeiro localizado a 642,4 e outro a 654,0 eV que correspondem respectivamente ao Mn 2p_{3/2} e Mn 2p_{1/2}. Esses dois picos principais podem ser ajustados em outros 4 subpicos, onde dois deles são atribuídos a energia de ligação do Mn³⁺ em 644,3 e 655,4 eV e os outros dois são atribuídos a Mn²⁺ em 642,2 e 653,7 eV. O resultado de alta definição para o Co pode ser visualizados na Figura 5(b). Assim como nos resultados obtidos para o Mn, são observados para o Co, dois picos principais o primeiro deles em 780,8 e o segundo em 796,5 eV que correspondem respectivamente ao Co2p_{3/2} e ao Co2p_{1/2}. Da mesma forma como descrito para o Mn, esses dois picos podem também ser ajustados em outros 4 subpicos, correspondendo ao Co³⁺ em 780,0 e 795,5 eV e outros dois subpicos que correspondem ao Co²⁺ em 781,1 e 798,1 eV Neste caso também podem ser observados a presença de dois picos satélites (Sat.) o primeiro em 788,4 e o segundo em 806,4 eV [83] [99].



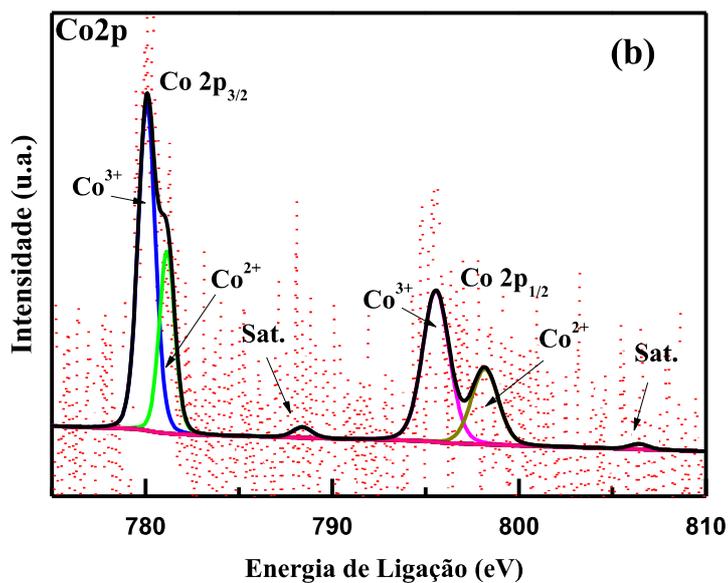


Figura 5: Espectro de alta resolução para (a) Mn2p e (b) Co2p, correspondentes ao material de MnCo

5.1.2 Caracterização por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Os resultados obtidos para a microscopia eletrônica de varredura podem ser visualizados na Figura 6. Podemos observar que os nanofios de MnCo possuem uma forma alongada e de pequeno diâmetro evidenciando assim o seu formato de fios.

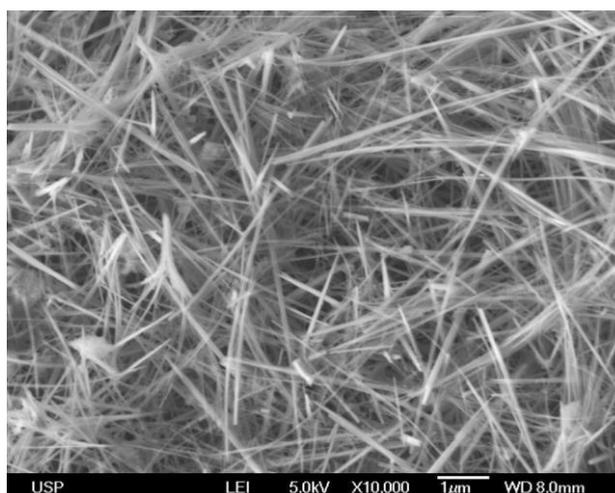
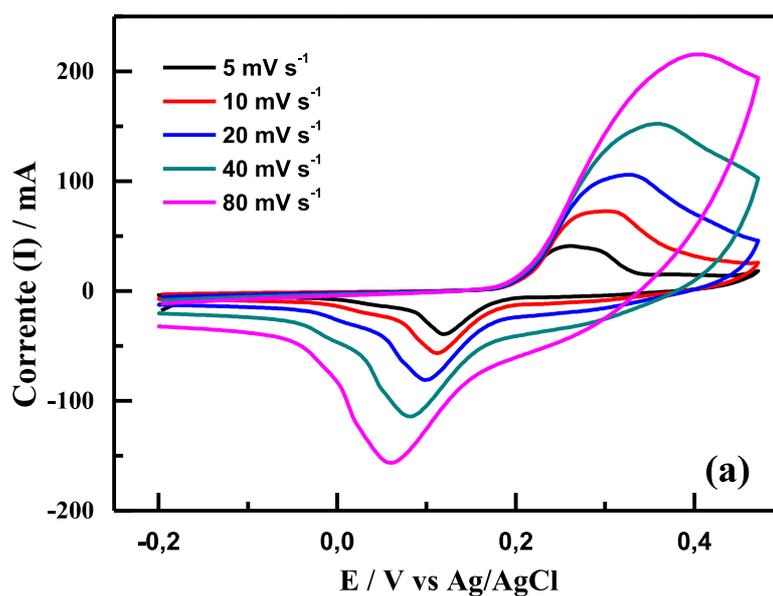


Figura 6: Micrografia eletrônica de Varredura para a amostra de nanofios de MnCo.

5.2 Medidas Eletroquímicas para os nanofios de MnCo

5.2.1 Voltametria cíclica (CV)

A Figura 7 (a), apresenta os voltamogramas cíclicos a diferentes velocidades para os nanofios de MnCo depositados sobre uma espuma de níquel em meio alcalino (KOH 2 M) no intervalo de potencial de -0,2 V a 0,45 V vs Ag/AgCl. O experimento foi realizado em atmosfera de N₂ para se evitar a problemas ocasionados pelo oxigênio do ar. Os resultados obtidos mostram de imediato que o formato do gráfico corresponde ao de um pseudo-supercapacitor e não de um supercapacitor EDLC. Isto decorre devido aos picos característicos das reações redox que acontecem entre o material e o eletrólito [67,100]. Na figura 7 (b) são apresentados os voltamogramas cíclicos para os nanofios de MnO₂, nas mesmas condições impostas para os nanofios de MnCo. Podemos observar que o perfil é similar ao obtido para o MnCO



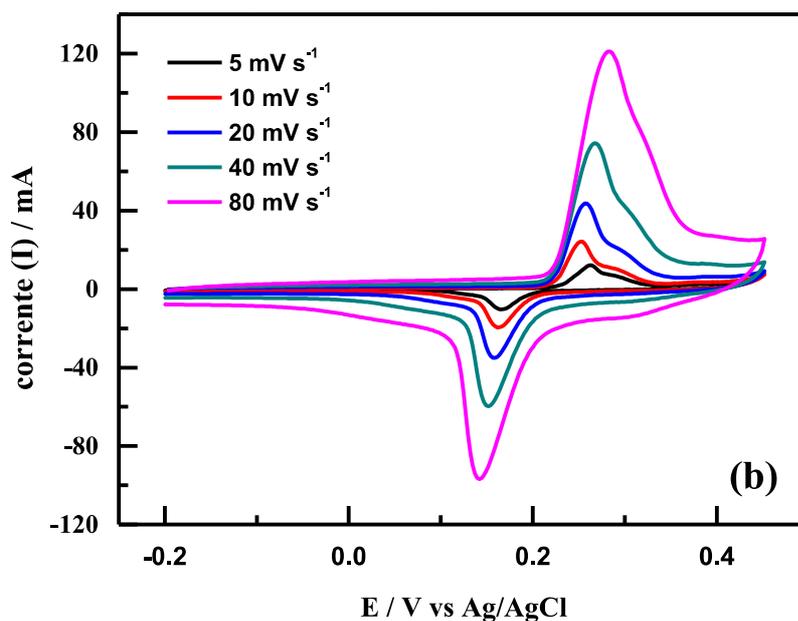


Figura 7: Perfil Voltamétrico para o nanofios de MnCo (a) e nanofios de MnO₂ (b) em meio alcalino (KOH, 2 M) em atmosfera inerte de N₂ em diferentes velocidades de varredura.

Na figura 7 (b) é possível observar a formação de dois picos principais um de oxidação por volta de 0,25V vs Ag/AgCl, e outro pico de redução perceptível por volta de 0,15V vs Ag/AgCl. Estes picos provavelmente pertencem as reações redox do manganês presente no material. Muito provavelmente pertencem as transições de Mn, como visto na literatura, correspondente ao Mn (II)/Mn (III) e Mn (III)/Mn (IV) [101]. Para a figura 7 (a) temos o material de nanofios de MnCo onde o mesmo apresenta dois picos redox, um de oxidação ao redor de 0,25V vs Ag/AgCl, que é deslocado à medida que a velocidade de varredura aumenta. Outro pico de redução é observado no potencial 0.1V vs Ag/AgCl, que também é desloca com o aumento da velocidade. O deslocar dos picos, tanto catódico como anódicos, é devido ao fato de que em taxas de varreduras mais altas, elétrons e íons tendem a se mover mais rápido dificultando a adsorção sobre o eletrodo e sua reação redox, acontecendo assim o deslocamento desses picos [102,103].

Em materiais de manganês foi estabelecido que a reação redox que ocorre na superfície e volume do material é o principal mecanismo de armazenamento de carga. O Cobalto quando utilizado conjuntamente com o manganês se torna altamente vantajoso em termos de armazenamento de carga. Isso pode explicar melhor os valores altos de correntes nos

voltamogramas da figura 7(a) onde é perceptível o aumento da corrente dos nanofios de MnCo em relação aos valores de corrente onde temos somente os nanofios de MnO₂ (figura 7(b)). Pois, não está associado ao carregamento elétrico da dupla camada. É mais provável que esteja ligado as transições do Mn juntamente com o Co [98,104].

Com os resultados obtidos no experimento de voltametria cíclica e com o auxílio da equação (3) citada na parte experimental, podemos calcular a capacitância específica nas diferentes velocidades de varredura. Os resultados da capacitância específica ($F \cdot g^{-1}$) em função da velocidade de varredura ($mV \cdot s^{-1}$) são apresentados na Figura 8.

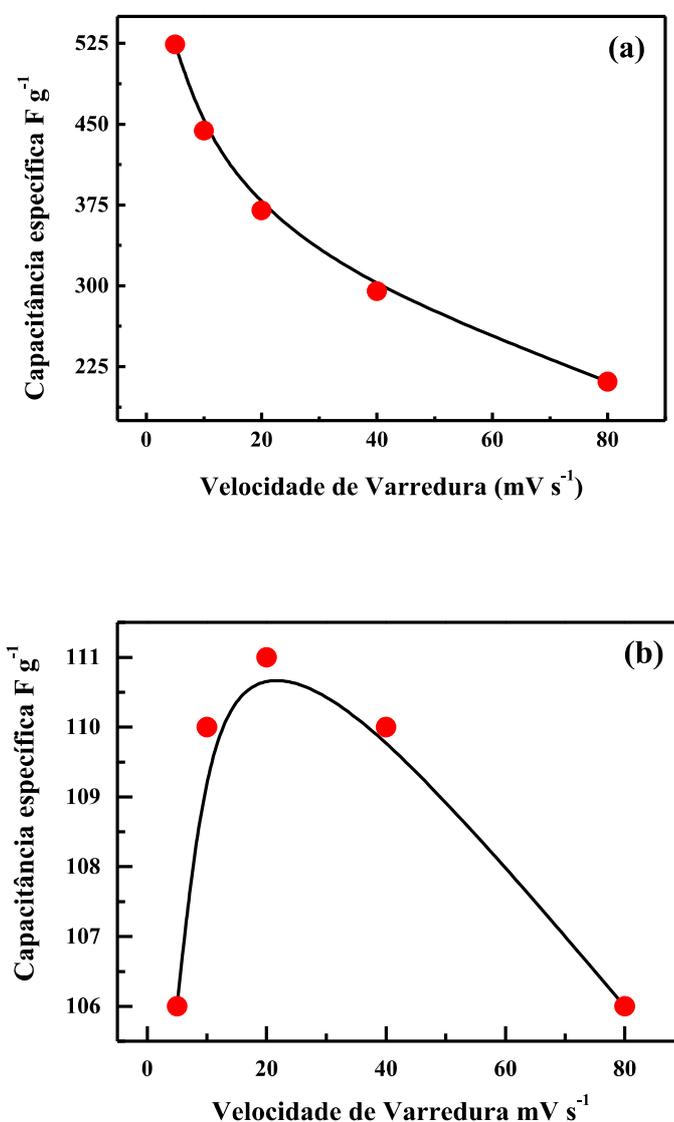
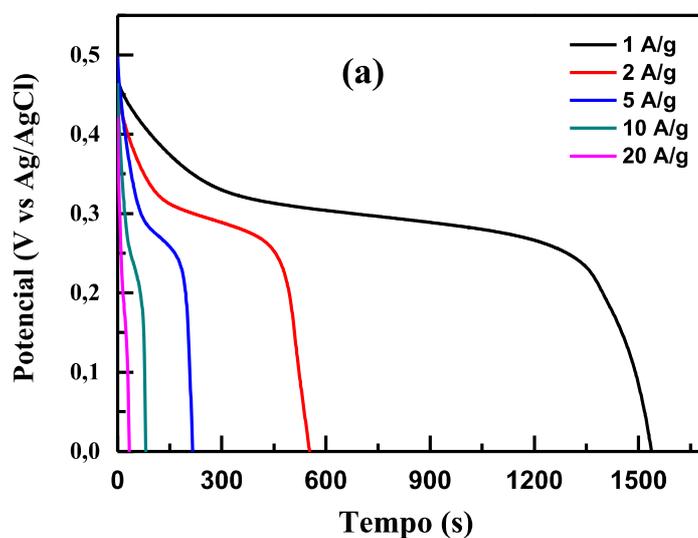


Figura 8: Resultados obtidos de capacitância específica em função da velocidade de varredura para os nanofios de MnCo (a) e nanofios de MnO₂ (b) em meio alcalino (KOH, 2 M) em atmosfera inerte de N₂.

A figura 8 (a) mostra que a maior capacitância específica é encontrada a $5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ correspondente a $524 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$ e seu valor reduz para $211 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$ a uma velocidade de varredura de $80 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. O perfil do gráfico da Figura 8 (a) está de acordo com a literatura, pois com o aumento da velocidade de varredura a capacitância tende a diminuir. Esse efeito pode ser explicado pela velocidade dos íons em se difundir no material a velocidades mais baixas. Em velocidades mais altas apenas os íons superficiais participam da reação redox. Em comparação aos nanofios de MnO_2 os nanofios de MnCo apresentam um valor bem superior de capacitância específica, e mesmo depois de cair após o aumento da velocidade de varredura ainda conseguem entregar ainda mais capacitância do que os nanofios de MnO_2 [105].

5.2.2 Carga/Descarga de corrente constante (CCCD)

Na Figura 9 (a) podemos observar as curvas de descarga em função do tempo para os nanofios de MnCo e na figura 9 (b) são apresentadas as curvas de descarga em função do tempo para os nanofios de MnO_2 afim de comparar os dois materiais quanto a sua retenção de energia.



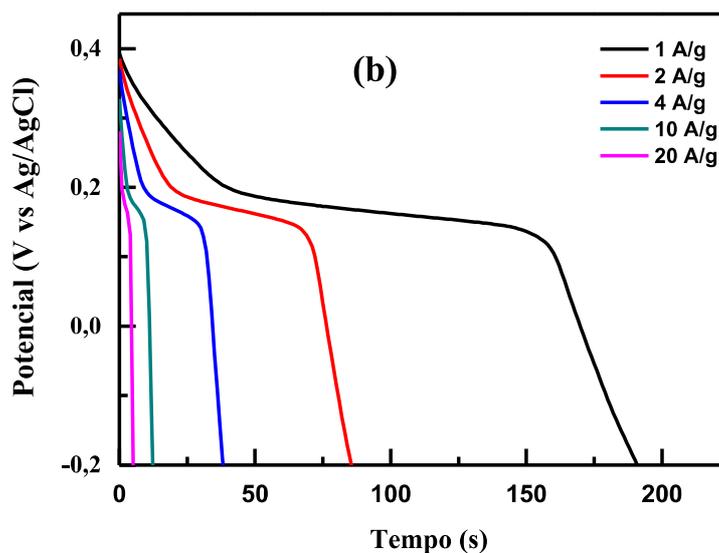


Figura 9: Correntes de descargas em função do tempo a diferentes densidades de corrente em meio alcalino (KOH, 2 M) e atmosfera inerte de N_2 para os nanofios de MnCo (a) e nanofios de MnO_2 (b).

Na figura 9 (a), podemos dividir as curvas de descargas em três partes, uma variação linear paralela ao eixo vertical que vai de 0,48V até aproximadamente 0,3V dependendo da densidade da corrente, a segunda tende a ser paralela ao eixo horizontal e leva mais tempo para ser descarregada ficando em uma curta faixa de potencial, e novamente uma que descarrega rapidamente paralela ao eixo vertical como a primeira. Tanto a primeira como a última parte do gráfico paralelas ao eixo vertical, possuem a descarga bem mais rápida e acontecem em uma grande faixa de potencial, é pertencente ao comportamento capacitivo da dupla camada elétrica, já a segunda parte onde ocorre a descarga mais lenta e acontece em uma faixa pequena de potencial, é decorrente do comportamento pseudocapacitivo do material decorrente das reações redox que acontecem no mesmo. Através dos estudos de CCCD é possível confirmar que o principal mecanismo responsável pelo acúmulo de carga é o pseudocapacitivo como mostrava a voltametria cíclica [106,107].

As curvas apresentadas na figura 9 (b), possuem o mesmo perfil quando comparados aos resultados obtidos para o material contendo o óxido misto de MnCo, onde o gráfico pode ser dividido em três partes, uma descarga rápida entre os potenciais 0,4V e 0,2V vs Ag/AgCl. Em seguida a descarga se torna mais lenta entre os potenciais 0,2V e 0,1V vs Ag/AgCl até começar a descarregar de forma mais rápida até o potencial de -0,2V. Este platô de energia observável nos dois materiais pode reforçar a ideia de um material pseudocapacitivo devido as suas reações redox, que estariam relacionadas ao óxido de manganês.

Dessa forma a capacitância específica foi novamente calculada, só que agora utilizando os dados obtidos das curvas de descargas da Figura 9 (a) e (b) com o auxílio da equação (4), assim como a eficiência coulômbica de cada um com o auxílio da equação (5). Os resultados de da capacitância específica versus a densidade de corrente são apresentados nas Figuras 10 (a) e (b), e os valores dos mesmos estão explicitados na tabela 1 e 2 para os diferentes materiais.

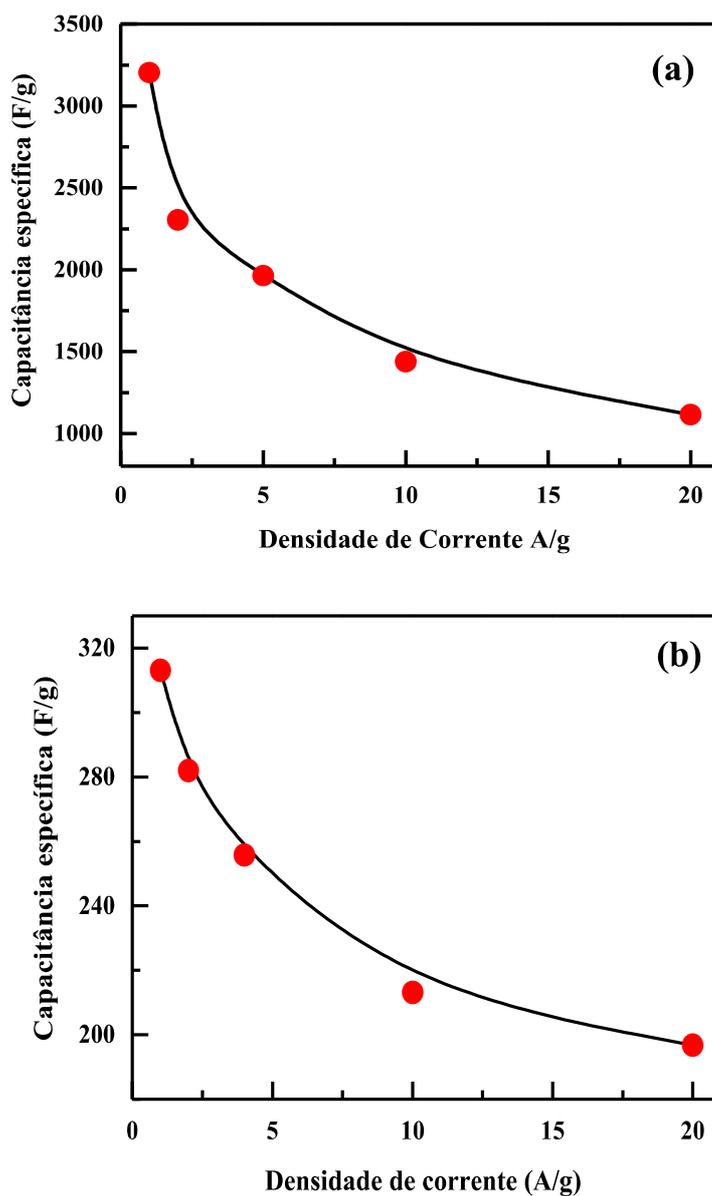


Figura 10: Capacitância específica em função da densidade de corrente em meio alcalino (KOH, 2 M) e atmosfera inerte de N₂ para 0.8 mg dos nanofios de MnCo (a) e para 1.1 mg dos nanofios de MnO₂ (b).

Na tabela 1, podemos observar os valores de capacitância específica obtidos para os nanofios de MnCo. Além disso, o gráfico apresentado na Figura 10 (a) possui a mesma tendência de queda das capacitâncias específicas observadas no gráfico Figura 8 (a). Esses valores de capacitância ainda obtiveram excelentes eficiências também demonstrados na tabela 1. Esses resultados demonstram que o material possui uma alta taxa de desempenho eletroquímico. Esse fato pode estar associado ao uso do íon Mn, que auxilia na viabilidade e no transporte de elétrons dentro da maior parte do material, resultando assim em uma melhor reversibilidade como também em uma maior eficiência [108,109]. Outro fator que pode ter influenciado nos resultados pode estar relacionado ao formato do material, neste caso a forma de nanofios. Essa forma pode permitir o acomodamento efetivo do inchaço e encolhimento da fase ativa que ocorre durante as reações de conversão evitando assim o enfraquecimento da capacitância [110].

Densidade de Corrente A·g⁻¹	Capacitância Específica F·g⁻¹	Eficiência Coulômbica
1	3204	90,5%
2	2304	97%
5	1963	90,7%
10	1438	94,2%
20	1114	89,5%

Tabela 1: Tabela para os valores de capacitância específica e eficiência coulômbica para os nanofios de MnCo

Do mesmo modo, os nanofios de MnO₂ obtiveram capacitâncias específicas bem abaixo em relação ao outro material, porém ainda continuam com a estabilidade satisfatória, sem que o valor dessa Cs caia muito. Como os valores para os nanofios de MnCo foram muito superiores isso pode nos indicar uma possível sinergia entre os dois metais, fazendo com que a conservação de carga seja superior nos nanofios de MnCo do que nos que apresentam apenas o Mn [111].

Densidade de Corrente A·g⁻¹	Capacitância Específica F·g⁻¹	Eficiência Coulômbica
1	313,11	92,2%
2	281,96	96,6
4	255,73	97,5%
10	213,11	100%
20	196,72	100%

Tabela 2: Tabela com os valores de capacitância específica e eficiência coulômbica para os nanofios de MnO_2 .

Para avaliar a estabilidade cíclica dos nanofios de MnCo o teste de CCCD foi repetido durante 1000 ciclos a uma densidade de corrente de $15 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$. Os resultados obtidos são apresentados na Figura 11 na forma de um gráfico de capacitância específica em função do número de ciclos.

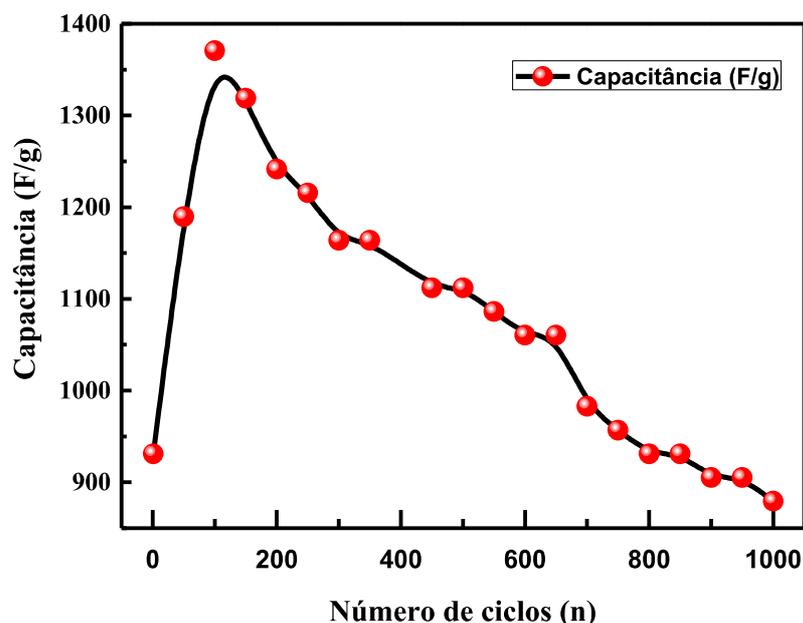


Figura 11: Desempenho cíclico de 0,8 mg dos nanofios de MnCo com densidade de corrente a $15 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ durante 1000 Ciclos em meio alcalino (KOH , 2 M) em atmosfera inerte de N_2 .

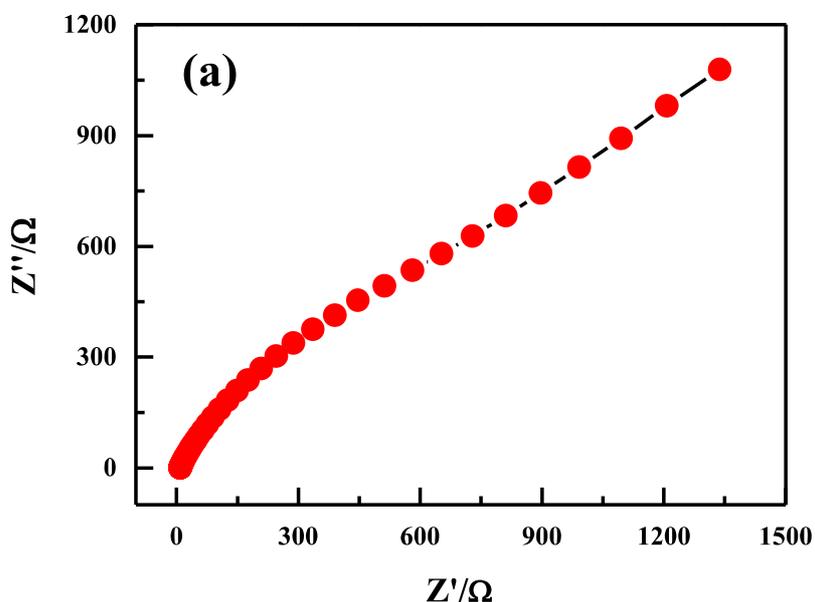
Os resultados nos mostram que nos 100 primeiros ciclos ocorre um aumento considerável na capacitância específica do material. Isso acontece porque o material ativo impregnado no eletrólito alcalino necessita de uma ativação eletroquímica para garantir contato adequado entre o material ativo e o eletrólito. Ao longo dos 1000 ciclos a eficiência coulômbica se manteve próximo dos 95% a uma alta densidade de corrente de $15 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ [112].

O primeiro ciclo apresentou uma capacitância específica de $931,2 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$ após ativação teve seu máximo alcançado em $1370,69 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$ e apesar de cair após os 100 primeiros, se manteve com uma eficiência aceitável em relação ao primeiro ciclo ao longo de todo o trajeto. Ao final dos 1000 ciclos o material apresentou uma capacitância específica de $879,31 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$ com uma perda de apenas 5,57% da sua capacitância em relação ao primeiro ciclo. Os resultados

apresentados na Figura 9 demonstra que o material pode reter uma maior quantidade de energia após sua ativação e mesmo ao final de 1000 ciclos ainda está trabalhando com 94,43% de sua capacidade [113].

5.2.3 Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS)

As informações a respeito das características cinéticas dos íons e elétrons na interface eletrodo-eletrólito foram obtidas por meio da técnica de espectroscopia eletroquímica de impedância. Os resultados obtidos são apresentados na Figura 12. O Gráfico obtido mostra o espectro de impedância de plano completo ou gráfico de Nyquist desenhados pela parte imaginária Z'' contra a parte real Z' . Na região de alta frequência apresentada na Figura 12 (b), é possível perceber o diâmetro insignificante do semicírculo característico dessa região, isso mostra a baixa resistência de transferência de carga dos nanofios de MnCo e também a cinética da taxa de difusão controlada do processo de oxigenação. Essa baixa resistência interna ou alta condutividade, é de extrema importância, visto que menos energia será desperdiçada no processo de carga [114].



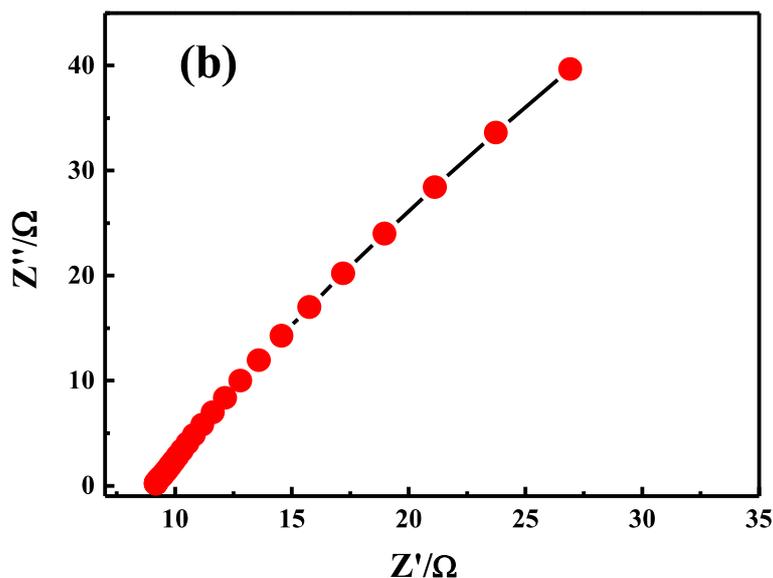


Figura 12: (a) Diagrama de Nyquist para os nanofios de MnCo em meio alcalino (KOH, 2 M) em atmosfera inerte de N_2 . (b) Diagrama de Nyquist na região de alta frequência.

Ainda na região de alta frequência a interceptação da curva na parte real do eixo dá a resistência de série equivalente, é uma agregação de contribuições de descontinuidade de processo de transferência de carga na interface óxido/eletrólito, como é perceptível no gráfico, a curva não chega a tocar no eixo real (Z') indicando uma resistência de série extremamente baixa. Com a resistência de série e a resistência de transferência de carga tendo valores pequenos de acordo com a análise qualitativa do gráfico. Isso indica um material extremamente promissor para o uso em supercapacitores. [115,116]. O valor baixo de resistência de série equivalente pode ter ocorrido devido ao processo de transferência rápida de carga dentro do material proporcionado pelo Mn [108].

Na região de baixa frequência que pode ser observada na Figura 12 (a), mostra uma inclinação na linha que dá uma medida qualitativa da resistência oferecida à difusão de íons no eletrodo conhecido como resistência de Warburg, ela é descrita como uma resistência difusiva do íon OH^- dentro dos poros do eletrodo, de acordo com o gráfico podemos perceber que a inclinação da reta obtida é oblíqua indicando uma resistência mediana em relação a difusão de íons no material. [117,116].

5.3 Medidas Eletroquímicas em Carvão Ativado

5.3.1 Voltametria cíclica (CV)

Para entender melhor como o supercapacitor híbrido de nanofios de MnCo e carvão ativado iria funcionar, foram feitos experimentos a fim de se avaliar a eficiência do carvão ativado como lado negativo do supercapacitor híbrido. Na Figura 13 são apresentadas as curvas de corrente em função da velocidade de varredura para o carvão ativo. Podemos observar que com o aumento velocidade de varredura ocorre também um aumento na região de sua dupla camada elétrica o que evidencia a sua utilização em supercapacitores

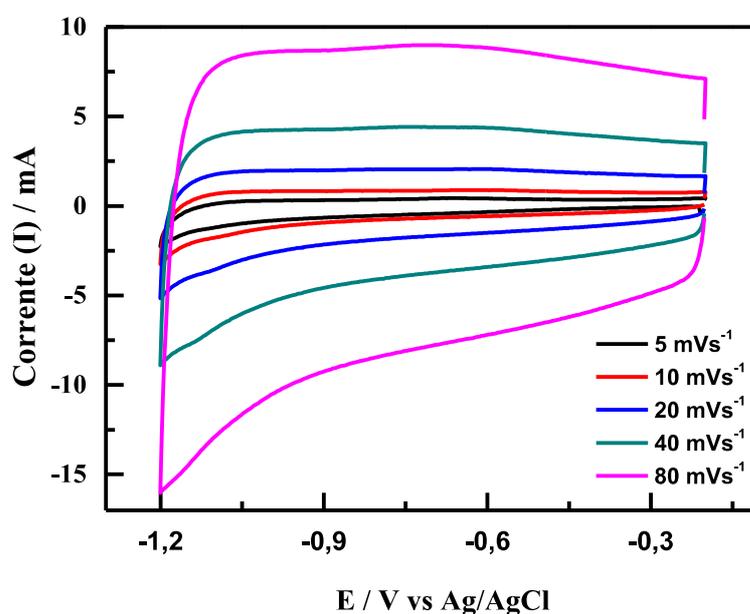


Figura 13: Curvas de corrente em função do potencial a diferentes velocidades de varredura para 1,6 mg de carvão ativado em meio alcalino (KOH, 2 M) em atmosfera inerte de N₂.

O comportamento de EDLC é demonstrado pelo perfil quase totalmente retangular que as curvas apresentam. A propriedade eletrônica do carvão ativado, controla completamente a formação da dupla camada elétrica, explicando assim seu perfil típico de um supercapacitor EDLC [118]. Por meio da equação (3), foi calculada e a capacidade específica do carvão ativo. Foi obtido um valor neste caso igual a 33,8 F·g⁻¹ a uma velocidade de varredura de 50 mV·s⁻¹, tendo um leve decréscimo a 80 mV·s⁻¹ com uma capacidade específica de 32,35 F·g⁻¹. Da mesma forma que visto para os nanofios de MnCo, um decaimento da capacidade específica é observada quando se aumenta a velocidade de varredura para o carvão ativado.

O carvão ativado é um dos materiais mais adequados para se construir eletrodos pois possui uma alta porosidade, uma boa condutividade, uma boa estabilidade térmica e facilidade de disponibilidade. Além de atuar em uma vasta área de potencial podendo assim potencializar sua eficiência com a presença de outro material que atue em uma pequena faixa de potencial, porém que consiga reter mais energia, como por exemplo os nanofios de MnCo [119].

5.3.2 Carga/descarga de corrente constante (CCCD)

A Figura 14 (a) nos fornece mais informação a respeito de como o carvão ativado atua em uma longa faixa de potencial que vai de -0,2V a -1,2V. Diferente dos nanofios de MnCo onde esses atuam em uma pequena faixa de potencial e em faixa positiva. O perfil de descarga do carvão ativado é caracterizado apenas com uma descarga continua ao longo do tempo que evidencia sua natureza capacitiva de armazenamento de energia. A forma simétrica triangular das curvas carga-descarga confirmou o comportamento EDLC puro sem qualquer reação redox envolvida [120].

Na Figura 14 (b) podemos observar as capacitâncias específicas que estão de acordo com a literatura para o carvão ativado, porém, se mostram bem inferiores aos dos nanofios de MnCo. Apesar disso, o carvão ativo se mostrou bem constante visto que sua eficiência coulômbica em todos os testes se mostrou ser de 100%, demonstrando não haver perda de energia quando descarregado [121].

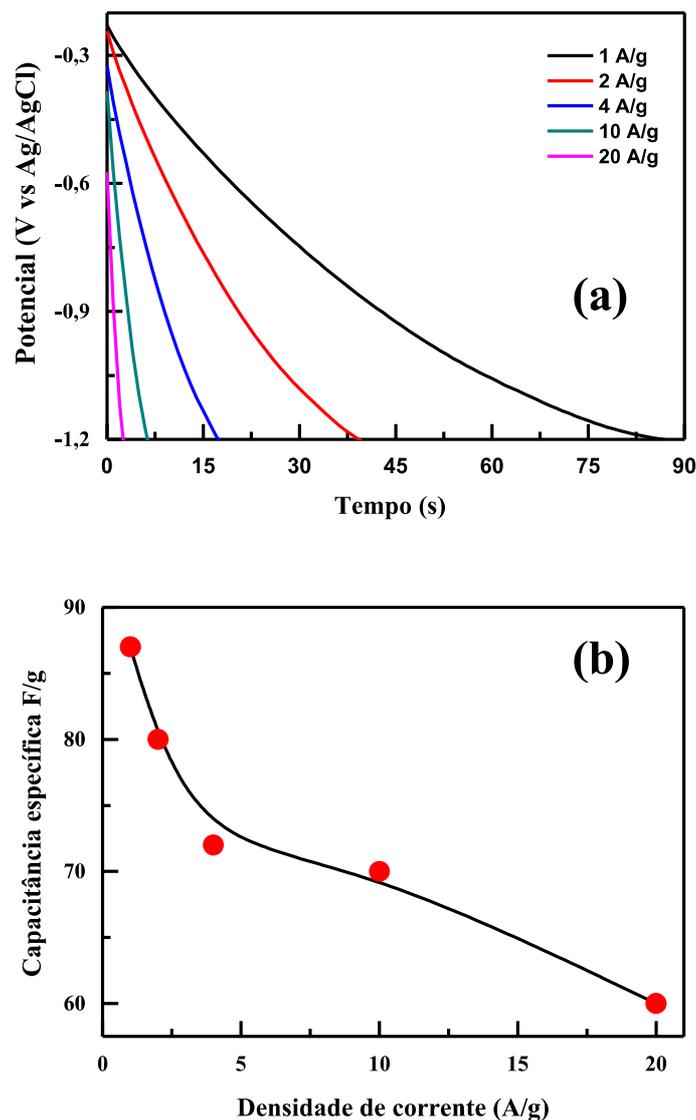


Figura 14: (a) Correntes de descarga para o carvão ativado a diferentes densidades de corrente em meio alcalino (KOH, 2 M) em atmosfera inerte de N_2 . (b) Gráfico da capacitância específica em função da densidade de corrente.

5.4 Medidas Eletroquímicas para o supercapacitor híbrido

5.4.1 Voltametria cíclica (CV)

A fim de avaliar melhor o desempenho eletroquímico dos nanofios de MnCo, fez-se um supercapacitor híbrido com os nanofios na parte positiva e o carvão ativado na parte negativa. Como mostrado nos resultados anteriores a faixa de potencial mais eficaz dos nanofios

de MnCo é de 0,0 V a 0,5 V vs Ag/AgCl, e para o carvão ativado é de -0,2V a -1,2V vs Ag/AgCl, dessa forma a faixa de potencial eficaz pode ser estendida para 1,3V.

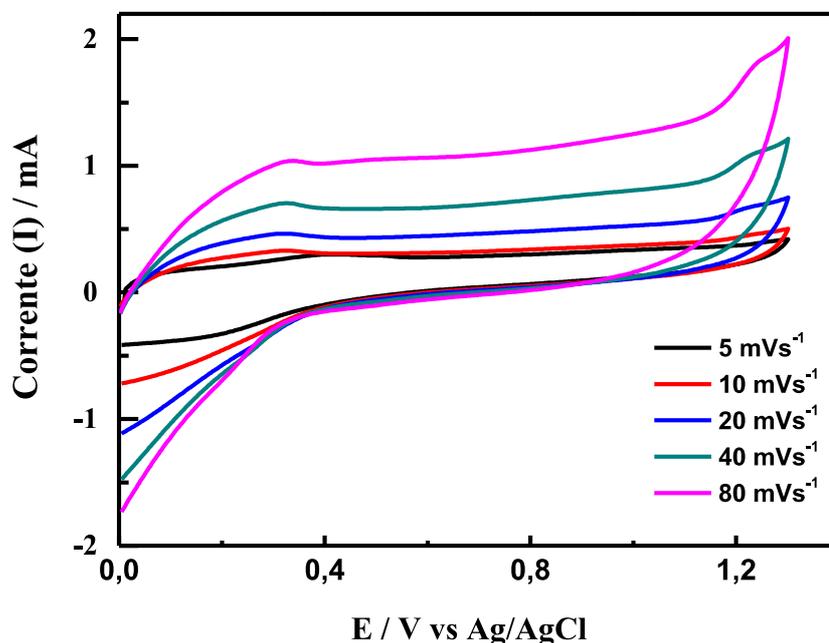


Figura 15: Curvas corrente versus potencial para o dispositivo híbrido de MnCo/CA em meio alcalino (KOH, 2 M) em atmosfera inerte de N_2 a diferentes velocidades de varredura.

A Figura 15 mostra os perfis voltamétricos para o supercapacitor híbrido de MnCo/CA em várias velocidades de varredura, todas as curvas mostram uma forma semelhante evidenciando seu comportamento capacitivo ideal, demonstrando que o dispositivo pode ser capaz de operar nessa faixa de potencial. Outro fator importante observado nas curvas da Figura 15 é que elas tendem a uma forma retangular distorcida, com um pequeno pico de oxidação próximo a 0,37V vs Ag/AgCl mais perceptível a uma velocidade de varredura de $5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, caracterizando uma propriedade de EDLC e pseudocapacitância [74].

5.4.2 Carga/descarga de corrente constante (CCCD)

Para o teste de carga/descarga a faixa de trabalhada foi de 0V até 1.3V semelhante a utilizada nos testes com CV. O teste foi realizado utilizando diferentes densidades de energia em relação a massa estabelecida para o dispositivo. A massa utilizada no teste foi de 4.9mg, sendo 0.4mg do lado positivo e 4.5 do lado negativo.

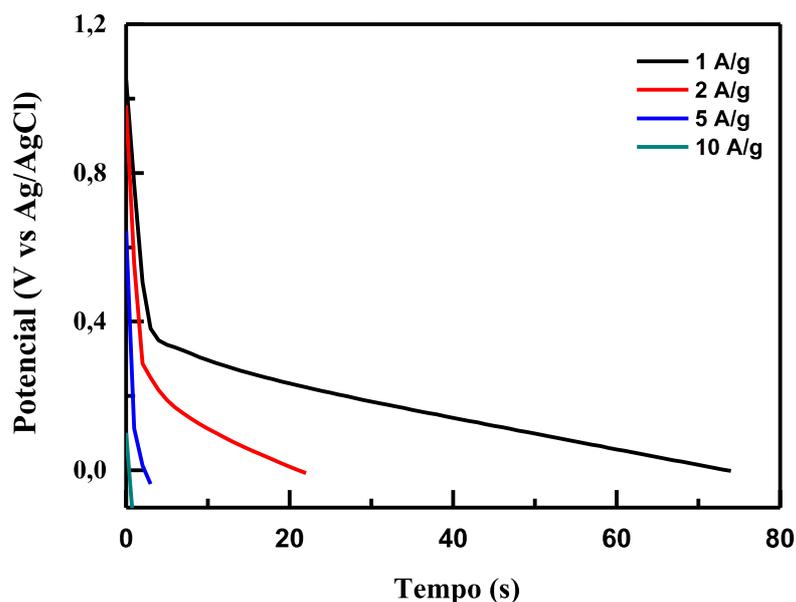


Figura 16: Correntes de descarga para o dispositivo híbrido de MnCo/CA (4,9 mg) a diferentes densidades de corrente em meio alcalino (KOH, 2 M) em atmosfera inerte de N_2 .

Como pode ser observado na Figura 16, o perfil de descarga para o dispositivo híbrido de MnCo/CA se difere de uma descarga contínua ao longo do tempo como no caso da descarga para o carvão ativado. Esse comportamento demonstra uma possível contribuição dos nanofios de MnCo onde pode-se observar um pequeno platô de energia em 0,4V vs Ag/AgCl o que faz com que a descarga seja mais lenta, talvez proveniente das reações eletroquímicas envolvidas nos nanofios de MnCo já comentadas nos tópicos anteriores [116].

Os valores de capacitância específica e eficiência coulômbica estão dispostos na tabela 3, desses valores, podemos ainda retirar os valores de densidade de energia (E_d) e densidade de potência (P_d) de acordo com as equações (6) e (7) também dispostos na tabela. O dispositivo híbrido atinge o máximo de densidade de energia a $48,08 \text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$ quando exposto a uma corrente equivalente a $1 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$, chegando a um mínimo de $6,49 \text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$ quando exposto a uma corrente de $10 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$. Esses valores de densidade de energia e potência estão de acordo com outros valores investigados na literatura para materiais semelhantes a esse trabalho o qual foi utilizado o MnCo [74] [116] [122].

Densidade de Corrente $A \cdot g^{-1}$	Capacitância Específica $F \cdot g^{-1}$	Eficiência Coulômbica	Densidade de Energia $Wh \cdot kg^{-1}$	Densidade de Potência $W \cdot kg^{-1}$
1	56,9	91%	48,08	2339,02
2	33,8	89,5%	28,56	4112,64
5	11,5	88,4%	9,71	8739
10	7,69	90,2%	6,49	23364

Tabela 3: Valores para capacitância específica, eficiência coulômbica, densidade de potência e de energia, para o híbrido formado pelo nanofios de MnCo e Carvão ativo.

Para uma melhor interpretação dos resultados, a Tabela 4 vem comparar os valores obtidos para o híbrido formado a partir dos nanofios de MnCo e carvão ativo desenvolvidos nesse trabalho, com o de outros híbridos construídos com materiais relacionados da literatura.

Cátodo	Ânodo	Cs $F \cdot g^{-1}$	E_d $Wh \cdot kg^{-1}$	P_d $W \cdot kg^{-1}$	Ref.
Nanofios MnCo	Carvão Ativo	56,9 a 1 $A \cdot g^{-1}$	48,08	2339,02	Este trabalho
ZnCo2O4@MnO2	3D porous α-Fe2O3	161 a 2.5 $mA \cdot cm^{-2}$	37,8	648	[123]
CNTs@NCS@MnO2	Carvão Ativo	-	27,3	4500	[124]
MnCo2O4@MnCo2S4	Nanotubos de Carbono.	51,79 a 0,5 $A \cdot g^{-1}$	50,75	1260	[74]
3D MS/NCs MnCO3	Carvão Ativo	57,83 a 0,25 $A \cdot g^{-1}$	18,07	374	[122]
MnCo2S4-3D graphene	Carvão Ativo	46 a 0,1 $A \cdot g^{-1}$	14,33	74,87	[125]
Co3O4@Co3S4	Carvão Ativo	198 a 0,2 $A \cdot g^{-1}$	44	160	[57]

Tabela 4: Comparação dos valores de capacitância específica, densidade de energia e densidade de potência do presente trabalho com os da literatura.

Com o auxílio da Tabela 4, podemos observar que os valores para o dispositivo desenvolvido nesse trabalho estão de acordo, e em alguns casos acima daqueles publicados em revistas renomadas do assunto, mostrando que este material pode ser utilizado em aplicações mais futuramente.

O dispositivo híbrido de MnCo/CA também foi investigado via carga/descarga durante 1000 ciclos a uma densidade de corrente de $5 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$. Os resultados são apresentados na Figura 17.

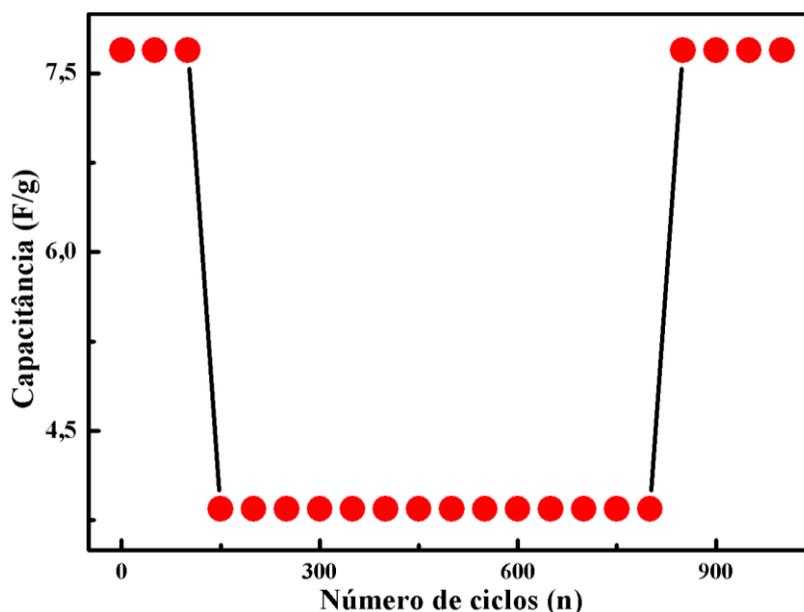


Figura 17: Desempenho cíclico do dispositivo híbrido de MnCo/CA com densidade de corrente a $5 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ durante 1000 Ciclos em meio alcalino (KOH, 2 M) em atmosfera inerte de N_2 .

No decorrer dos ciclos iniciais a capacitância foi ligeiramente diminuída o que pode estar relacionada a falta de mobilidade do eletrodo. Ao fim, podemos observar a capacitância com valores normalizados o que pode estar relacionado com a ativação do material. O dispositivo conseguiu entregar 100% da capacitância inicial ao final dos 1000 ciclos logo após ser ativado. A necessidade de ativação do material pode ser devido aos nanofios de MnCo presentes no lado positivo do dispositivo, levando então necessária um maior tempo para que se entregue eficientemente toda a capacitância possível do dispositivo [122].

6. CONCLUSÃO

Foi mostrado um método para se sintetizar nanofios de MnCo com abordagem hidrotermal, os testes de caracterização comprovam o formato de nanofios para o material tanto quanto os compostos presentes neles como Mn e Co. Os testes eletroquímicos comprovaram sua eficiência com sua capacitância específica a 1 A g^{-1} chegando a $3204 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$, muito superior aos nanofios apenas de MnO_2 . Sua aplicação em supercapacitor junto ao carvão ativado mostrou grande eficiência com valores de densidade de energia chegando a $48,08 \text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$ e sua densidade de potência podendo chegar a valores de $23364 \text{ W}\cdot\text{kg}^{-1}$ com uma retenção de 100% ao longo de 1000 ciclos a uma densidade de corrente de $5 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$.

REFERÊNCIAS

1. DA SILVA, L. M. et al. Reviewing the fundamentals of supercapacitors and the difficulties involving the analysis of the electrochemical findings obtained for porous electrode materials. **Energy storage materials**, v. 27, p. 555-590, 2020.
2. ALDAMA, I. et al. Electrochemical response of a high-power asymmetric supercapacitor based on tailored MnOx/Ni foam and carbon cloth in neutral and alkaline electrolytes. **Journal of Energy Storage**, v. 22, p. 345-353, 2019.
3. SHAO, Y. et al. Design and mechanisms of asymmetric supercapacitors. **Chemical reviews**, v. 118, n. 18, p. 9233-9280, 2018.
4. CHU, S.; MAJUMDAR, A. Opportunities and challenges for a sustainable energy future. **nature**, v. 488, n. 7411, p. p. 294-303, 2012.
5. POOMPAVAI, T.; KOWSALYA, M. Control and energy management strategies applied for solar photovoltaic and wind energy fed water pumping system: A review. **Renewable and sustainable energy reviews**, v. 107, p. 108-122, 2019.
6. SHARMILA, V. et al. Fabrication of MWCNTs wrapped nickel manganese phosphate asymmetric capacitor as a supercapattery electrode for energy storage applications. **Inorganic Chemistry Communications**, v. 121, p. 108194, 2020.
7. LI, B. et al. Porous phosphorus-rich CoP₃/CoSnO₂ hybrid nanocubes for high-performance Zn-air batteries. **Science China Chemistry**, p. 1-8, 2020.
8. CHEN, X. et al. Nickel and Cobalt Sulfide-Based Nanostructured Materials for Electrochemical Energy Storage Devices. **Chemical Engineering Journal**, p. 127237, 2020.
9. DYATKIN, B. et al. Development of a green supercapacitor composed entirely of environmentally friendly materials. **ChemSusChem**, v. 6, n. 12, p. 2269-2280, 2013.

10. SIMON, P.; GOGOTSI, Y. Materials for electrochemical capacitors. **Nanoscience and technology: a collection of reviews from Nature journals**, p. 320-329, 2010.
11. HASSAN, I. U. et al. A Review on Recent Advances in Hierarchically Porous Metal and Metal Oxide Nanostructures as Electrode Materials for Supercapacitors and Non-Enzymatic Glucose Sensors. **Journal of Saudi Chemical Society**, p. 101228, 2021.
12. WU, X. et al. Fe₂O₃ nanowire arrays on Ni-coated yarns as excellent electrodes for high performance wearable yarn-supercapacitor.. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 866, n. 158156, 2021.
13. ARCHANA, B.; KOTTAM, N.; KB, C. S. Synthesis, characterization and supercapacitor electrode performances of VS₂ nanosheets. **Materials Today: Proceedings**, 2020.
14. BI, Y. et al. One-pot microwave synthesis of NiO/MnO₂ composite as a high-performance electrode material for supercapacitors. **Electrochimica Acta**, v. 260, p. 952-958, 2018.
15. HE, X. et al. Morphology engineering of ZnO nanostructures for high performance supercapacitors: enhanced electrochemistry of ZnO nanocones compared to ZnO nanowires. **Nanotechnology**, v. 28, n. 24, p. 245402, 2017.
16. JIANG, H.; MA, J.; LI, Chunzhong. Hierarchical porous NiCo₂O₄ nanowires for high-rate supercapacitors. **Chemical communications**, v. 48, n. 37, p. 4465-4467, 2012.
17. ZHENG, J. H. et al. Binary transition metal oxides (BTMO) (Co-Zn, Co-Cu) synthesis and high supercapacitor performance. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 772, p. 359-365, 2019.
18. BI, Y. et al. One-pot microwave synthesis of NiO/MnO₂ composite as a high-performance electrode material for supercapacitors. **Electrochimica Acta**, v. 260, p. 952-958, 2018.
19. AFOLALU, S. A. et al. Enviably roles of manufacturing processes in sustainable fourth industrial revolution—A case study of mechatronics. **Materials Today: Proceedings**, 2021.

20. ZHU, C. et al. High performance of low-temperature electrolyte for lithium-ion batteries using mixed additives for low-temperature performance of lithium ion batteries. **Journal of Power Sources**, v. 476, p. 228697, 2020.
21. İNCI, M. et al. Design and analysis of fuel cell vehicle-to-grid (FCV2G) system with high voltage conversion interface for sustainable energy production. **Sustainable Cities and Society**, v. 67, p. 102753, 2021.
22. ZHANG, J. et al. Sm doped BiFeO₃ nanofibers for improved photovoltaic devices. **Chinese Journal of Physics**, v. 66, p. 301-306, 2020.
23. YOO, H. D. et al. On the challenge of developing advanced technologies for electrochemical energy storage and conversion. **Materials Today**, v. 17, n. 3, p. 110-121, 2014.
24. ZHANG, X. Thermal analysis of a cylindrical lithium-ion battery. **Electrochimica Acta**, v. 56, n. 3, p. 1246-1255, 2011.
25. ZHANG, L. et al. A review of supercapacitor modeling, estimation, and applications: A control/management perspective. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 81, p. 1868-1878, 2018.
26. XIE, J. et al. Puzzles and confusions in supercapacitor and battery: Theory and solutions.. **Journal of Power Sources**, v. 401, p. 213-223, 2018.
27. YAO, D. et al. Synthesis of silicon anode binders with ultra-high content of catechol groups and the effect of molecular weight on battery performance. **Journal of Power Sources**, v. 463, p. 228188, 2020.
28. KANAUIYA, N. et al. CoMn₂O₄ Nanoparticles Decorated on 2D MoS₂ Frame: A Synergetic Energy Storage Composite Material for Practical Supercapacitor Applications. **Journal of Energy Storage**, v. 35, p. 102302, 2021.
29. FADZILLAH, D. M. et al. Critical challenges in the system development of direct alcohol fuel cells as portable power supplies: an overview. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 44, n. 5, p. 3031-3054, 2019.

30. FOORGINEZHAD, S. et al. Sensing advancement towards safety assessment of hydrogen fuel cell vehicles. **Journal of Power Sources**, v. 489, p. 229450, 2021.
31. ZONG, L. et al. Stable confinement of Fe/Fe₃C in Fe, N-codoped carbon nanotube towards robust zinc-air batteries. **Chinese Chemical Letters**, 2020.
32. MILLER, J. R.; BUTLER, S. Storage system design based on equivalent-circuit-model simulations: Comparison of eight different electrochemical capacitor storage systems. **Journal of Power Sources**, v. 491, p. 229441, 2021.
33. KARTHIKEYAN, S. et al. Supercapacitor: Evolution and review. **Materials Today: Proceedings**, 2021.
34. LIBICH, J. et al. Supercapacitors Properties and applications. **Journal of Energy Storage**, v. 17, p. 224-227, 2018.
35. EL FADIL, H. et al. Nonlinear Modeling and Observer for Supercapacitors in Electric Vehicle Applications. **IFAC-PapersOnLine**, v. 50, n. 1, p. 1898-1903, 2017.
36. TOMBOC, G. M.; KIM, H. Derivation of both EDLC and pseudocapacitance characteristics based on synergistic mixture of NiCo₂O₄ and hollow carbon nanofiber: an efficient electrode towards high energy density supercapacitor., v. 318, p. 392-404, 2019.
37. DAI, J. et al. A solid state energy storage device with supercapacitor–battery hybrid design. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 5, n. 29, p. 15266-15272, 2017.
38. PENG, Y. et al. The common and intrinsic skin electric-double-layer (EDL) and its bonding characteristics of nanostructures. **Applied Surface Science**, v. 539, p. 148208, 2021.
39. BORGHI, F. et al. Electrostatic double-layer interaction at the surface of rough cluster-assembled films: the case of nanostructured zirconia. **Langmuir**, v. 34, n. 35, p. 10230-10242, 2018.

40. TRAN, K. T. et al. New deep eutectic solvents based on ethylene glycol-LiTFSI and their application as an electrolyte in electrochemical double layer capacitor (EDLC). **Journal of Molecular Liquids**, v. 320, p. 114495, 2020.
41. SINGH, P. K.; DHAPOLA, P. S.; GUPTA, M. Ionic liquid impregnated Allium cepa peel for supercapacitor application. **Materials Today: Proceedings**, 2021.
42. SATPATHY, S.; DEBBARMA, S.; BHATTACHARYYA, B. K. An integration of the review of electrode's materials and a new gamma function-based charging methodology of supercapacitor for high current applications. **Materials Today: Proceedings**, v. 26, p. 2151-2156, 2020.
43. MALAIE, K.; GANJALI, M. R. Spinel nano-ferrites for aqueous supercapacitors; linking abundant resources and low-cost processes for sustainable energy storage. **Journal of Energy Storage**, p. 102097, 2020.
44. FU, G. et al. Dual-doping activated carbon with hierarchical pore structure derived from polymeric porous monolith for high performance EDLC. **Electrochimica Acta**, v. 375, p. 137927, 2021.
45. AUGUSTYN, V.; SIMON, P.; DUNN, B. Pseudocapacitive oxide materials for high-rate electrochemical energy storage. **Energy & Environmental Science**, v. 7, n. 5, p. 1597-1614, 2014.
46. ELSHAHAWY, A. M. et al. Sulfur-doped cobalt phosphide nanotube arrays for highly stable hybrid supercapacitor. **Nano Energy**, v. 39, p. 162-171, 2017.
47. CHOUDHARY, R. B.; ANSARI, S.; MAJUMDER, M. Recent advances on redox active composites of metal-organic framework and conducting polymers as pseudocapacitor electrode material. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, p. 110854, 2021.
48. CHE, W. et al. Perovskite $\text{LaNiO}_3\text{-}\delta$ oxide as an anion-intercalated pseudocapacitor electrode. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 731, p. 381-388, 2018.
49. LE, T.-H.; KIM, Y.; YOON, H. Electrical and electrochemical properties of conducting polymers. **Polymers**, v. 9, n. 4, p. 150, 2017.

50. YI, T.-F. et al. Porous spherical NiO@ NiMoO₄@ PPy nanoarchitectures as advanced electrochemical pseudocapacitor materials. **Science Bulletin**, v. 65, n. 7, p. 546-556, 2020.
51. RAYMUNDO-PIÑERO, E. et al. Carbon nanotubes as nanotexturing agents for high power supercapacitors based on seaweed carbons. **ChemSusChem**, v. 4, n. 7, p. 943-949, 2011.
52. LIU, Y.; PENG, X. Recent advances of supercapacitors based on two-dimensional materials. **Applied materials today**, v. 8, p. 104-115, 2017.
53. GUO, Y. et al. High-performance supercapacitors of ruthenium-based nanohybrid compounds. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 842, p. 155798, 2020.
54. HAN, S. et al. Effect of potential and current on electrodeposited MnO₂ as a pseudocapacitor electrode: Surface morphology/chemistry and stability. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 831, p. 154838, 2020.
55. JULIEN, C. M.; MAUGER, A. Nanostructured MnO₂ as Electrode Materials for Energy Storage. **Nanomaterials**, v. 7, n. 11, p. 396, 2017.
56. LIU, S.; WEI, L.; WANG, H. Review on reliability of supercapacitors in energy storage applications. **Applied Energy**, v. 278, p. 115436, 2020.
57. GUO, C. et al. Co₃O₄@ Co₃S₄ core-shell neuroid network for high cycle-stability hybrid-supercapacitors. **Journal of Power Sources**, v. 485, p. 229315, 2021.
58. ZUO, W. et al. Battery-Supercapacitor Hybrid Devices: Recent Progress and Future Prospects. **Advanced science**, v. 4, n. 7, p. 1600539, 2017.
59. LEE, S. W. et al. Carbon Nanotube/Manganese Oxide Ultrathin Film Electrodes for Electrochemical Capacitors. **ACS nano**, v. 4, n. 7, p. 3889-3896, 2010.
60. WANG, H.-W. et al. 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.

61. GUPTA, S. P. et al. Highly ordered nano-tunnel structure of hydrated tungsten oxide nanorods for superior flexible quasi-solid-state hybrid supercapacitor. **Applied Surface Science**, v. 545, p. 149044, 2021.
62. CHEN, Y. et al. Fabrication of hybrid supercapacitor of RGO//PPyNTs/Co (OH) 2 based on K₃Fe (CN) 6 redox-active electrolyte. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 884, p. 115069, 2021.
63. SKOOG, . D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A. **Princípios de análise instrumental**. 5^a. ed. Porto Alegre: Brookman, 2002.
64. DOMINIC, J. et al. Supercapacitor performance study of lithium chloride doped polyaniline. **Applied Surface Science**, v. 460, p. 40-47, 2018.
65. ZHANG, S.; PAN, N. Supercapacitors Performance Evaluation. **Advanced Energy Materials**, v. 5, n. 6, p. 1401401, 2015.
66. ALLEN, J. B.; LARRY, R. F. **Electrochemical methods fundamentals and applications**. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2001.
67. SIMON, P.; GOGOTSI, Y.; DUNN, B. Where do batteries end and supercapacitors begin? **Science**, v. 343, n. 6176, p. 1210-1211, 2014.
68. SCHIAVI, P. G. et al. Optimizing the structure of Ni–Ni(OH)₂/NiO core-shell nanowire electrodes for application in pseudocapacitors: The influence of metallic core, Ni(OH)₂/NiO ratio and nanowire length. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 856, p. 157718, 2021.
69. SAHOO, S.; NAIK, K. K.; ROUT, C. S. Electrodeposition of spinel MnCo₂O₄ nanosheets for supercapacitor applications.. **Nanotechnology**, v. 26, n. 45, p. 455401, 2015.
70. MEVADA, C.; MUKHOPADHYAY, M. Electrochemical performance of aqueous asymmetric supercapacitor based on synthesized tin oxide positive and commercial titanium dioxide negative electrodes. **Journal of Energy Storage**, v. 33, p. 102058, 2021.

71. MOHAMED, A. M. et al. Metal–Organic frameworks encapsulated with vanadium-substituted heteropoly acid for highly stable asymmetric supercapacitors. **Journal of Energy Storage**, v. 28, p. 101292, 2020.
72. MILLER, J. R.; OUTLAW, R. A.; HOLLOWAY, B. C. Graphene Double-Layer Capacitor with ac Line-Filtering Performance. **Science**, v. 329, n. 5999, p. 1637-1639, 2010.
73. DUPONT, M. F.; HOLLENKAMP, A. F.; DONNE, S. W. Large Amplitude Electrochemical Impedance Spectroscopy for Characterizing the Performance of Electrochemical Capacitors. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 161, n. 4, p. A648, 2014.
74. WANG, X. et al. Synthesis of MnCo₂O₄@ MnCo₂S₄ core/shell micro-nanostructures on Ni foam for high performance asymmetric supercapacitors. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 570, p. 73-80, 2019.
75. ZHU, Y. et al. Carbon-Based Supercapacitors Produced by Activation of Graphene. **science**, v. 332, n. 6037, p. 1537-1541, 2011.
76. THANGAPPAN, R. et al. Facile synthesis of RuO₂ nanoparticles anchored on graphene nanosheets for high performance composite electrode for supercapacitor applications. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 121, p. 339-349, 2018.
77. YANG, L. et al. A ternary composite RuO₂@ SWCNT/graphene for high performance electrochemical capacitors. **Materials Letters**, v. 259, p. 126860, 2020.
78. KANG, J. et al. Electroplated Thick Manganese Oxide Films with Ultrahigh Capacitance. **Advanced Energy Materials**, v. 3, n. 7, p. 857-863, 2013.
79. WANG, Y. et al. Porous carbon directed growth of carbon modified MnO₂ porous spheres for pseudocapacitor applications. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 717, p. 341-349, 2017.
80. DINESH, M.; HALDORAI, Y.; KUMAR, R. T. R. Mn–Ni binary metal oxide for high-performance supercapacitor and electro-catalyst for oxygen evolution reaction. **Ceramics International**, v. 46, n. 18, p. 28006-28012, 2020.

81. CHANG, J.-K. et al. Physicochemical properties and electrochemical behavior of binary manganese–cobalt oxide electrodes for supercapacitor applications. **Materials Chemistry and Physics**, v. 108, n. 1, p. 124-131, 2008.
82. LI, J. et al. High-performance self-assembly MnCo₂O₄ nanosheets for asymmetric supercapacitors. **Journal of Energy Chemistry**, v. 37, p. 66-72, 2019.
83. WANG, H. et al. Three-dimensional MnCo₂O₄/graphene composites for supercapacitor with promising electrochemical properties. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 792, p. 122-129, 2019.
84. HUSSAIN, S. et al. Charge storage in binder-free 2D-hexagonal CoMoO₄ nanosheets as a redox active material for pseudocapacitors. **Ceramics International**, v. 47, n. 6, p. 8659-8667, 2021.
85. ARASI, S. E. et al. Electrochemical evaluation of binary Ni₂V₂O₇ nanorods as pseudocapacitor electrode material. **Ceramics International**, v. 46, n. 14, p. 22709-22717, 2020.
86. RIBEIRO, E. S. et al. Princípios Básicos de XAS e XPS. **Revista Chemkeys**, n. 2, p. 1-23, 2003.
87. SPAGNOLO, G. S.; POSTIGLIONE, A.; DE ANGELIS, I. Simple equipment for teaching internal photoelectric effect. **Physics Education**, v. 55, n. 5, p. 055011, 2020.
88. KOZAI, T. D.; VAZQUEZ, A. L. Photoelectric artefact from optogenetics and imaging on microelectrodes and bioelectronics: new challenges and opportunities. **Journal of Materials Chemistry B**, v. 3, n. 25, p. 4965-4978, 2015.
89. GU, M. et al. Optoelectrical Switching of Nonfullerene Acceptor Y6 and BPQD-Based Bulk Heterojunction Memory Device through Photoelectric Effect. **Advanced Electronic Materials**, p. 2001191, 2021.
90. GOLDSTEIN, J. I. et al. **Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis**. [S.l.]: Springer, 2017.

91. YU, A. et al. Ultrathin, transparent, and flexible graphene films for supercapacitor application. **Applied physics letters**, v. 96, n. 25, p. 253105, 2010.
92. GENTILE, G. et al. A Brief Review of Scanning Electron Microscopy With Energy-Dispersive X-ray Use in Forensic Medicine. **The American Journal of Forensic Medicine and Pathology**, v. 41, n. 4, p. 280-286, 2020.
93. ZONNEVYLLE, A. C. et al. Integration of a high-NA light microscope in a scanning electron microscope. **Journal of microscopy**, v. 252, n. 1, p. 58-70, 2013.
94. ANNAMALAI, K. P. et al. A hierarchically porous CuCo₂S₄/graphene composite as an electrode material for supercapacitors. **New Carbon Materials**, v. 31, n. 3, p. 336-342, 2016.
95. DONG, Y. et al. Facile synthesis of hierarchical nanocage MnCo₂O₄ for high performance supercapacitor. **Electrochimica Acta**, v. 225, p. 39-46, 2017.
96. DA SILVA, A. G. et al. MnO₂ nanowires decorated with Au ultrasmall nanoparticles for the green oxidation of silanes and hydrogen production under ultralow loadings. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 184, p. 35-43, 2016.
97. GHALY, H. A. et al. Asymmetric supercapacitors based on 3D graphene-wrapped V₂O₅ nanospheres and Fe₃O₄@ 3D graphene electrodes with high power and energy densities. **Electrochimica Acta**, v. 310, p. 58-69, 2019.
98. NAGAMUTHU, S. et al. Hybrid supercapacitor devices based on MnCo₂O₄ as the positive electrode and FeMn₂O₄ as the negative electrode. **Applied Surface Science**, v. 390, p. 202-208, 2016.
99. PATIL, D. S. et al. Morphological evolution and electrochemical cycling for enhanced electrochemical activity of MnCo-layered double hydroxide. **Electrochimica Acta**, v. 331, p. 135378, 2020.
100. GOGOTSI, Y.; PENNER, R. M. Energy storage in nanomaterials—capacitive, pseudocapacitive, or battery-like? **ACS Nano**, 2018.

101. LIMA, F. H.; CALEGARO, M. L.; TICIANELLI, E. A. Electrocatalytic activity of manganese oxides prepared by thermal decomposition for oxygen reduction. **Electrochimica Acta**, v. 52, n. 11, p. 3732-3738, 2007.
102. WANG, Z. et al. Battery-type MnCo₂O₄@ carbon nanofibers composites with mesoporous structure for high performance asymmetric supercapacitor. **Diamond and Related Materials**, v. 119, p. 108586, 2021.
103. PETTONG, T. et al. High-performance asymmetric supercapacitors of MnCo₂O₄ nanofibers and N-doped reduced graphene oxide aerogel. **ACS applied materials & interfaces**, v. 8, n. 49, p. 34045-34053, 2016.
104. GOMEZ, J.; KALU, E. E. High-performance binder-free Co–Mn composite oxide supercapacitor electrode. **Journal of power sources**, v. 230, p. 218-224, 2013.
105. UKE, S. J. et al. Tri-Ethanolamine-Ethoxylate assisted hydrothermal synthesis of nanostructured MnCo₂O₄ with superior electrochemical performance for high energy density supercapacitor application. **Materials Today: Proceedings**, 2020.
106. ZHOU, J.-J. et al. Shish-kebab type MnCo₂O₄@ Co₃O₄ nanoneedle arrays derived from MnCo-LDH@ ZIF-67 for high-performance supercapacitors and efficient oxygen evolution reaction. **Chemical Engineering Journal**, v. 354, p. 875-884, 2018.
107. NING, F. et al. Co₃O₄@ layered double hydroxide core/shell hierarchical nanowire arrays for enhanced supercapacitance performance. **Nano Energy**, v. 7, p. 134-142, 2014.
108. NAVEEN, A. N.; SELLADURAI, S. Investigation on physiochemical properties of Mn substituted spinel cobalt oxide for supercapacitor applications. **Electrochimica Acta**, v. 125, p. 404-414, 2014.
109. HABIBI, M. H.; BAGHERI, P. Enhanced photo-catalytic degradation of naphthol blue black on nano-structure MnCo₂O₄: charge separation of the photo-generated electron–hole pair. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 28, n. 1, p. 289-294, 2017.
110. SCHIAVI, P. G. et al. Optimizing the structure of Ni–Ni(OH)₂/NiO core-shell nanowire electrodes for application in pseudocapacitors: The influence of metallic core, Ni(OH)

- 2/NiO ratio and nanowire length. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 856, p. 157718, 2021.
111. KHANDARE, L.; TERDALE, S. Gold nanoparticles decorated MnO₂ nanowires for high performance supercapacitor. **Applied Surface Science**, v. 418, p. 22-29, 2017.
112. XU, Y. et al. Facile synthesis route of porous MnCo₂O₄ and CoMn₂O₄ nanowires and their excellent electrochemical properties in supercapacitors. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 2, n. 39, p. 16480-16488, 2014.
113. WANG, YANJIE et al. Synergistic effect of Co₃O₄@ C@ MnO₂ nanowire heterostructures for high-performance asymmetry supercapacitor with long cycle life. **Electrochimica Acta**, v. 283, p. 1087-1094, 2018.
114. MEHER, S. K.; RAO, G. R. Ultralayered Co₃O₄ for high-performance supercapacitor applications. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 115, n. 31, p. 5646-15654, 2011.
115. MEHER, S. K.; RAO, G. R. Effect of microwave on the nanowire morphology, optical, magnetic, and pseudocapacitance behavior of Co₃O₄. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 115, n. 51, p. 25543-25556, 2011.
116. ZHU, Z. et al. Growth of MnCo₂O₄ hollow nano-spheres on activated carbon cloth for flexible asymmetric supercapacitors. **Journal of Power Sources**, v. 492, p. 229669, 2021.
117. GHOSH, D. et al. Reduced graphene oxide/manganese carbonate hybrid composite: high performance supercapacitor electrode material. **Electrochimica Acta**, v. 147, p. 557-564, 2014.
118. JAYACHANDRAN, M. et al. Activated Carbon derived from Bamboo-leaf with effect of various Aqueous Electrolytes as Electrode Material for Supercapacitor Applications. **Materials Letters**, p. 130335, 2021.
119. SHARMA, P.; KUMAR, V. Study of electrode and electrolyte material of supercapacitor. **Materials Today: Proceedings**, v. 33, p. 1573-1578, 2020.

120. TRIPATHI, M.; DIXIT, A.; BOBADE, S. M. Fabrication of supercapacitor using banyan leaves-based activated carbon electrode and formic acid-based polymer electrolyte. **Materials Today: Proceedings**, v. 28, p. 320-324, 2020.
121. ZHI, M. et al. Effects of pore structure on performance of an activated-carbon supercapacitor electrode recycled from scrap waste tires. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 2, n. 7, p. 1592-1598, 2014.
122. KARUPPAIAH, M. et al. Synthesis of self-assembled micro/nano structured manganese carbonate for high performance, long lifespan asymmetric supercapacitors and investigation of atomic-level intercalation properties of OH⁻ ions via first principle calculation. **Journal of Energy Storage**, v. 27, p. 101138, 2020.
123. MA, W. et al. Superior performance asymmetric supercapacitors based on ZnCo₂O₄@MnO₂ core-shell electrode. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 3, n. 10, p. 5442-5448, 2015.
124. LI, L. et al. Hierarchical porous CNTs@NCS@MnO₂ composites: rational design and high asymmetric supercapacitor performance. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 3, n. 30, p. 15642-15649, 2015.
125. YU, M. et al. Nanohoneycomb-like manganese cobalt sulfide/three dimensional graphene-nickel foam hybrid electrodes for high-rate capability supercapacitors. **Applied Surface Science**, v. 396, p. 1816-1824, 2017.
126. SCHIRRIPA SPAGNOLO, G.; LECCESE, F.; LECCISI, M. LED as Transmitter and Receiver of Light: A Simple Tool to Demonstration Photoelectric Effect. **Crystals**, v. 9, n. 10, p. 531, 2019.